Spektroskopische Untersuchungen zur Photochemie des o-Nitrobenzaldehyds

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Helmut Heitzer
aus Krefeld

1965

8277

Spektroskopische Untersuchungen zur Photochemie des o-Nitrobenzaldehyds

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Helmut Heitzer

aus Krefeld

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 7. 1965

Dekan: Professor Dr. Dr. G. WEITZEL

1. Berichterstatter: Dozent Dr. H. MAUSER

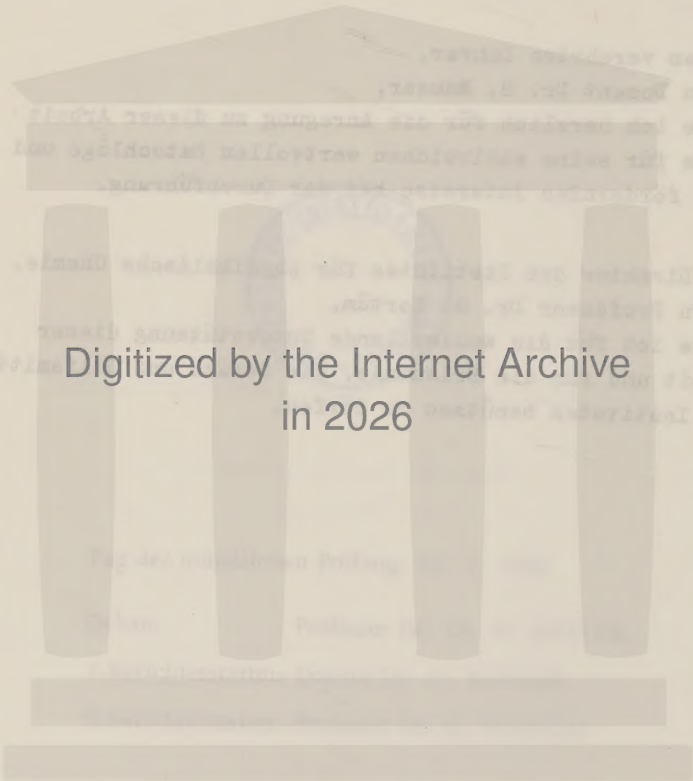
2. Berichterstatter: Professor Dr. G. KORTÜM

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Dozent Dr. H. Mauser in der Zeit von August 1963 bis Mai 1965 im Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Dozent Dr. H. Mauser,
danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine zahlreichen wertvollen Ratschläge und sein förderndes Interesse bei der Durchführung.

Dem Direktor des Institutes für physikalische Chemie,
Herrn Professor Dr. G. Kortüm,
danke ich für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit und für die Erlaubnis, die Geräte und Hilfsmittel des Institutes benützen zu dürfen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547608_0003

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	7
2. Zur Methode der Untersuchung	8
3. Photoreaktionen von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol	10
3.1. Spektroskopische Untersuchung	10
3.1.1. Neutrale Lösungen	10
3.1.2. Saure Lösungen	17
3.1.3. Alkalische Lösungen	17
3.2. ESR-Untersuchung von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol	19
3.3. Mechanismus für methanolische Lösungen.	21
3.4. ESR-Untersuchung von o-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetal in Methanol	22
3.5. Becquereleffekt von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol	25
3.6. Kinetische Untersuchung der Photoreaktion des o-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetals	26
4. Photoreaktionen des o-Nitrobenzaldehyds in Wasser	29
4.1. Spektroskopische Untersuchung der neutralen, alkalischen und sauren Lösungen	29
4.2. Hydratbildung	32
4.3. Mechanismus für wäßrige Lösungen	35
5. Photoreaktion des o-Nitrosobenzoesäuremethylesters in Methanol	36
6. Photoreaktion der o-Nitrosobenzoesäure in Methanol	40

Seite

7. Photoreaktion von o,o'-Azoxybenzoesäure und o,o'-Azoxybenzoesäuremethylester in Methanol 42

8. Nitrosobenzol als Modellsubstanz 44

8.1. Vergleich der Photoreaktion konzentrierter und verdünnter methanolischer Lösungen 44

8.2. Dunkelreaktion 48

8.3. Becquereleffekt und ESR-Spektren 49

8.4. Reaktionsmechanismus 51

9. Azoxybenzol als Modellsubstanz 53

9.1. Spektroskopische Untersuchung der cis-trans-Isomerisation und der o-Hydroxyazoumlagerung 53

9.2. Theoretische Betrachtung über die Lage von isosbestischen Punkten bei Parallelreaktionen 61

10. Experimenteller Teil 65

10.1. Bestrahlungsanlage 65

10.2. Herstellen der Lösungen 69

10.3. Spektralphotometer 72

10.4. ESR-Spektrometer 73

10.5. Chemikalien 73

11. Zusammenfassung 74

12. Literaturverzeichnis 76

1. Einleitung

o-Nitrobenzaldehyd ist eine photochemisch sehr reaktionsfähige und viel untersuchte Verbindung. Seit den grundlegenden Arbeiten von G. Ciamician und P. Silber[1,2] sowie von E. Bamberger und F. Elger[3] ist bekannt, daß er sich in fester Form, in inerten Lösungsmitteln sowie im Gaszustand in o-Nitrosobenzoesäure und in Alkoholen in die entsprechenden o-Nitrosobenzoesäureester bei Belichtung umwandelt. Für die photochemische Reaktion des o-Nitrobenzaldehyds zu o-Nitrosobenzoesäure in Aceton, Benzol und Cyclohexan sowie in fester Form wird in der Literatur eine Quantenausbeute von rd. 0,5 angegeben[4)-7)]. Die Umlagerung findet auch in der Gasphase statt[8,9)]. In Abhängigkeit vom Druck (Stickstoff als Inertgas) schwankt die Quantenausbeute dabei zwischen 0,5 und 0,8. Sauerstoff hat auf die Geschwindigkeit der Reaktion und die Quantenausbeute keinen Einfluß[4)]. In neuerer Zeit ist fester o-Nitrobenzaldehyd, vermischt mit Kaliumbromid zu einer Pille gepreßt, als Aktinometer[10)] eingesetzt worden. Trotz der unvermeidlichen inneren Filterwirkung durch die entstehende o-Nitrosobenzoesäure wird auch hier eine konstante Quantenausbeute von 0,5 angenommen.
In alkoholischen Lösungen ist die Photoreaktion komplizierter. E. Bamberger und F. Elger[3)] gelang es, nach kurzer Bestrahlungszeit der alkoholischen Lösung das Vollacetal des o-Nitrobenzaldehyds zu isolieren. Ferner entdeckten sie, daß die "klassisch" mit 1%iger alkoholischer Salzsäure hergestellten Vollacetale sich photochemisch unter Alkoholabspaltung in die o-Nitrosobenzoesäureester umlagern. Sie beobachteten ferner, daß nicht alle Alkohole gleich leicht reagieren. In Methanol und Äthanol führt die Reaktion schnell zum o-Nitrosobenzoesäureester, in Isopropanol hingegen ist die Acetalbildung erschwert, so daß als Hauptprodukt die o-Nitrosobenzoesäure entsteht. Bei lang ausgedehnter Sonnenbestrahlung (3 bis 4 Monate) löst sich der zunächst ausgefallene Ester - bzw. die Säure - wieder auf. Die grünen Lösungen färben sich braun, und es entsteht neben harzigen Produkten ein Gemisch aus Azoxy- und Azoverbindungen.

Über den Mechanismus dieser Reaktionen findet man jedoch in der Literatur nur sehr wenige und zum Teil widersprüchliche Angaben[11)-15)]. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die einzelnen Schritte dieser Reaktionskette, die allein durch photochemische Umlagerungen und Reduktionen von einer aromatischen Nitroverbindung zu einer Azoverbindung führt, genauer zu analysieren.

2. Zur Methode der Untersuchung

Die Photoreaktionen wurden spektroskopisch und chromatographisch untersucht. Die spektroskopischen Beobachtungen gaben Hinweise auf den Mechanismus der Reaktionen und die Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionsschritte, während die chromatographischen Methoden der Analyse und Reinigung der Reaktionsprodukte dienten.
Mit Hilfe der Spektroskopie, vor allem der UV-Spektroskopie, lassen sich photochemische Reaktionen leicht verfolgen. Besonders geeignet dazu sind Photoreaktionen in solchen Lösungsmitteln, die im UV-Gebiet eine hohe spektrale Durchlässigkeit besitzen. Man kann dann direkt die Küvetten als Reaktionsgefäße verwenden. Das hat folgende Vorteile:

1) Die Reaktionsvolumina sind klein (4 - 20 ml).
2) Der Reaktionsraum kann leicht relativ gleichmäßig bestrahlt werden.
3) Die Konzentration der photochemisch reagierenden Stoffe kann klein gehalten werden, so daß die Reaktionszeiten auch mit einfachen Mitteln bequem und genau gemessen werden können.
4) Die einmal fertigen Lösungen sind während des ganzen Versuches gegen Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und Verunreinigungen geschützt. Probenentnahme, Verdünnen, Umfüllen und dergleichen entfallen.

Damit werden aber gleichzeitig auch die Grenzen der Leistungsfähigkeit dieser Methode sichtbar. Will man die spektroskopischen Beobachtungen bis ins weite UV (ca. 200 nm)

ausdehnen, so sind die meisten organischen Lösungsmittel unbrauchbar. Aceton, Benzol und Cyclohexan, die Lösungsmittel also, in denen für die Umlagerung des o-Nitrobenzaldehyds die Quantenausbeute bekannt ist, eignen sich nicht für eine UV-spektroskopische Untersuchung. Aceton und Benzol absorbieren im UV selbst sehr stark, während in Cyclohexan das Photoprodukt, die o-Nitrosobenzoesäure, extrem schwer löslich ist, so daß selbst 10^{-4}-molare Lösungen von o-Nitrobenzaldehyd sich nach kurzer Bestrahlungszeit durch die ausfallende Säure trüben. Es bleiben somit praktisch nur die niedrigen aliphatischen Alkohole sowie Wasser übrig, an deren Reinheit zudem hohe Anforderungen gestellt werden.

Die Lösungen müssen gerührt werden, um während der Bestrahlung möglichst homogen zu bleiben. Dies wird bei Schichtdicken unter 1 cm sehr schwierig. Zusammen mit den Gegebenheiten der Bestrahlungsanlage (s. Experimenteller Teil) bedeutet dies, daß man auf Schichtdicken von 1 bis 5 cm angewiesen ist.

Aber auch die Konzentration der zu untersuchenden Stoffe ist nur beschränkt variierbar. Da mit den üblichen Spektralphotometern Extinktionswerte E 2 nur sehr schwer und ungenau gemessen werden können und die Extinktionskoeffizienten der meisten organischen Verbindungen im UV-Bereich in der Größenordnung von 10^2 bis 10^4 liegen, ist bei 1 cm Schichtdicke die obere Grenze der Konzentration 10^{-2}-m. Im allgemeinen liegt sie sogar bei 10^{-4}-m.

Zu den spektroskopischen Methoden im weiteren Sinne gehört auch die Elektronenspinresonanz. An vielen photochemischen Reaktionen sind Radikale beteiligt, deren Lebensdauer oder stationäre Konzentration allerdings meist so klein ist, daß man sie mit dieser Methode nicht nachweisen kann. In einigen Fällen ist es hier jedoch gelungen, Informationen über die Struktur von Radikalen und ihre Rolle im Mechanismus zu erhalten.

Von den chromatographischen Methoden erwies sich besonders die Dünnschichtchromatographie als ein ebenso einfaches wie genaues und vielseitiges Analysenverfahren. Neben der Säulenchromatographie wurde sie manchmal auch zur präparativen

Stofftrennung angewendet. Die Reinheit der Lösungsmittel wurde stets gaschromatographisch geprüft.
Damit sind im wesentlichen die Methoden genannt worden, die für die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche benutzt wurden. Parallel hierzu sind photopolarographische Untersuchungen und Studien zum Becquereleffekt des o-Nitrobenzaldehyds und seiner Folgeprodukte im Gange. Die dort auftretenden Probleme sind jedoch so umfangreich und vielschichtig, daß sie eigene Gebiete bilden und getrennt bearbeitet werden.

3. Photoreaktionen von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol

Führt man die von G. Ciamician und P. Silber sowie von E. Bamberger und F. Elger beschriebene Photoreaktion alkoholischer Lösungen des o-Nitrobenzaldehyds im präparativen Maßstab, also mit konzentrierten Lösungen aus, so spielt sich eine ganze Reihe photochemischer Reaktionen neben- und hintereinander ab. Der Verlauf ist keineswegs einheitlich, wie schon E. Bamberger und F. Elger[3)] ausdrücklich hervorheben. Neben unverändertem Aldehyd liegen das Vollacetal, der o-Nitrosobenzoesäureester und dessen Folgeprodukte im Reaktionsgemisch vor.

3.1. Spektroskopische Untersuchung

Es war also von vornherein aussichtslos, die verschiedenen Mechanismen der Reaktionskette wie bisher, d. h. präparativ, zu untersuchen. Einen tieferen Einblick in das Reaktionsgeschehen erhält man, wenn man zu wesentlich kleineren Konzentrationen übergeht. Es zeigte sich, daß es dann möglich wird, die einzelnen Phasen der Photoreaktion voneinander zu trennen und gesondert zu untersuchen.

3.1.1. Neutrale Lösungen

Die Abb. 1 zeigt die Spektren einer neutralen $3{,}2 \cdot 10^{-4}$-m Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol nach

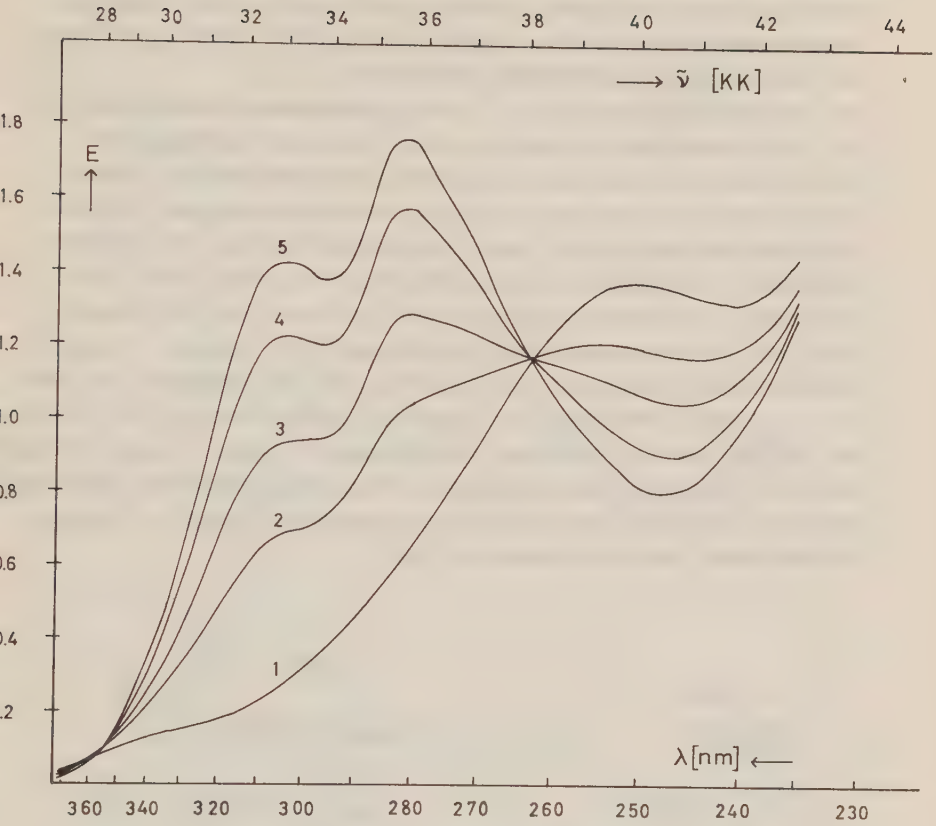
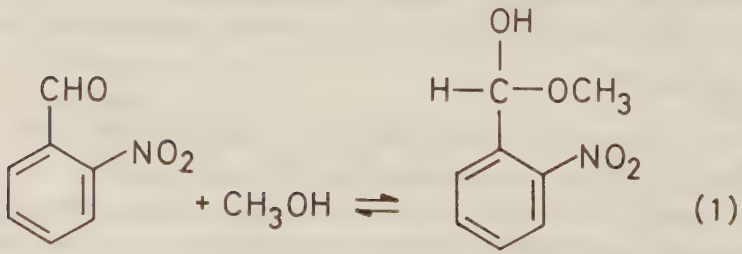


Abb. 1. Bestrahlung von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol, $c = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$-m, d = 1 cm, t = 20° C, λ = 366 nm (Filter UG 12),
1) Unbestrahlt, 2) - 5) nach 0,5; 1; 2 und 4 min Bestrahlung.

verschiedenen Bestrahlungszeiten. Es treten zwei isosbestische Punkte auf. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Kurve der unbelichteten Lösung nicht durch diese Punkte geht. Daraus muß man schließen, daß der Bildung des o-Nitrosobenzoesäuremethylesters eine schnelle Reaktion vorgelagert ist, die nun genauer beschrieben werden soll.

Die von E. Bamberger und F. Elger angenommene Reaktionsweise ist nicht unbedingt notwendig, vor allem die Bildung des Vollacetals, da auch vom Halbacetal durch Wanderung eines Sauerstoffatoms von der Nitro- an die Aldehydgruppe und Abspaltung von Wasser der Ester entstehen könnte. Die spektroskopische Untersuchung gestattet hier aber eine klare Entscheidung. Zum Vergleich seien die Spektren der Photoreaktion des o-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetals in Abb. 2 gegenübergestellt. Wie man sieht, laufen nun, im Gegensatz zu Abb. 1 a l l e Spektren durch die isosbestischen Punkte, die in beiden Fällen bei den gleichen Wellenlängen liegen. Dieser Befund läßt sich zwanglos mit folgender Überlegung erklären. Man kann annehmen, daß bei diesen geringen Konzentrationen in neutralem Methanol das Gleichgewicht Gl. 1



(1)

praktisch vollständig auf der Seite des Halbacetals liegt. Dies geht auch aus dem Unterschied der UV-Spektren des o-Nitrobenzaldehyds in Cyclohexan (Abb. 3) und Methanol (Abb. 1) hervor. In methanolischer Lösung ist die Carbonylbande, die in der Cyclohexanlösung bei 294 nm liegt, verschwunden. Auch das Verhalten einer isopropanolischen Lösung des o-Nitrobenzaldehyds

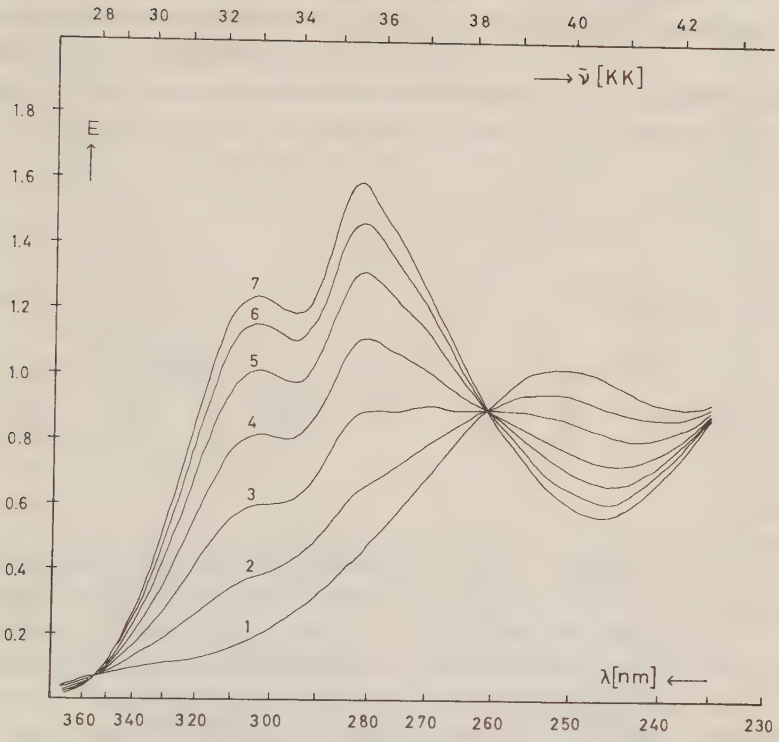


Abb. 2. Bestrahlung von o-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetal in Methanol,
$c = 2{,}36 \cdot 10^{-4}$-m, d = 1 cm, t = 15° C, λ = 366 nm (Filter WG 2 + UG 2),
1) Unbestrahlt, 2) - 7) nach 1; 2,5; 4,5; 7; 10 und 15 min Bestrahlung.

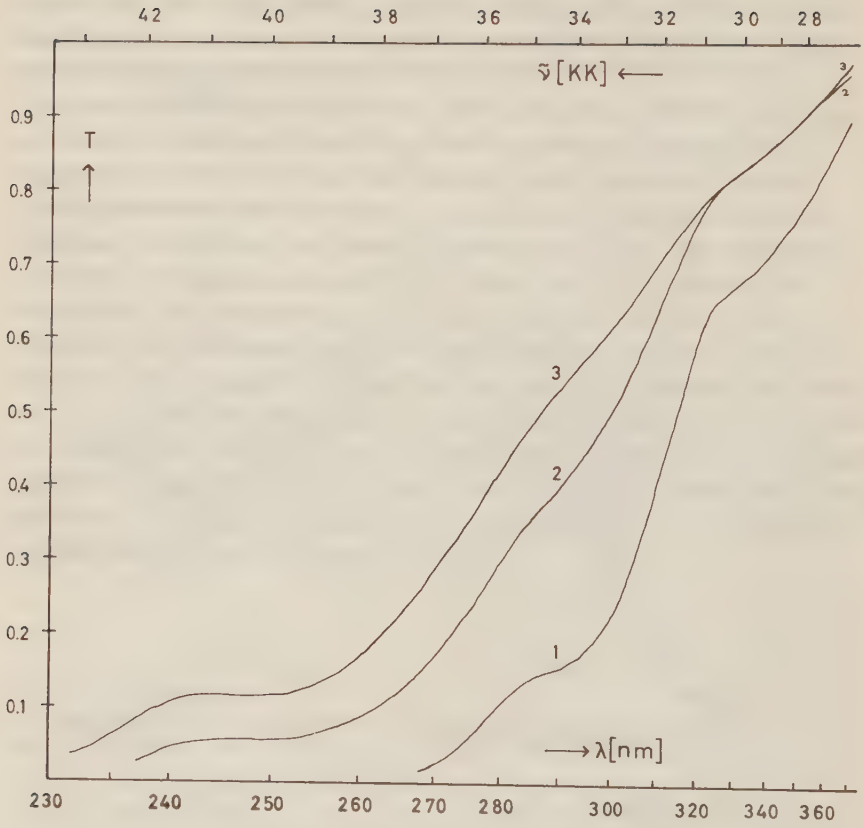
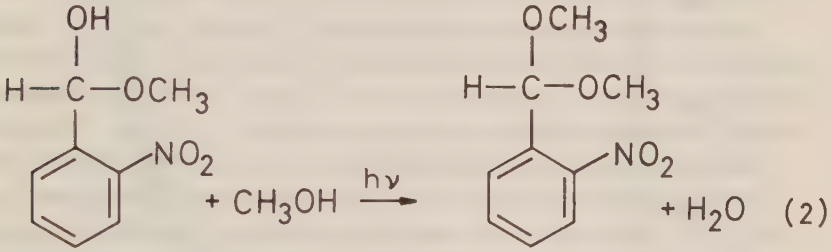


Abb. 3.

1) o-Nitrobenzaldehyd in Cyclohexan
   $c = 4{,}84 \cdot 10^{-4}$-m, d = 1 cm,
2) o-Nitrobenzaldehyd in Isopropanol, frische Lösung,
   $c = 1{,}68 \cdot 10^{-4}$-m, d = 1 cm,
3) o-Nitrobenzaldehyd in Isopropanol, alte Lösung (2 Monate), $c = 1{,}68 \cdot 10^{-4}$-m, d = 1 cm.

kann nur durch Halbacetalbildung (Abb. 3) erklärt werden. In frisch zubereiteten Lösungen ist die Carbonylbande noch gut sichtbar. Im Laufe einer Dunkelreaktion verschwindet sie auch hier. Eine analoge Zeitabhängigkeit der Extinktion beschreiben K. L. Wolf und W. Herold[16] bei alkoholischen Lösungen von Propionaldehyd.
Als ersten photochemischen Prozeß muß man also das Entstehen des Vollacetals aus dem Halbacetal nach Gl. 2 ansehen:



(2)

Diese Reaktion verläuft außerordentlich schnell. Mit den üblichen Belichtungsintensitäten ist sie bei einer rd. 10^{-4}-m methanolischen Lösung nach ca. 5 Sekunden beendet. Unter etwas veränderten Bedingungen kann man diese erste Reaktion spektroskopisch besser auflösen. Die Extinktionsänderungen in der Nähe des isosbestischen Punktes bei 355 nm sind sehr gering. Da die Extinktionswerte selbst klein sind ($E < 0{,}1$), ist es günstiger, die Spektren in Transmission aufzunehmen. Die relativen Änderungen werden dann größer. Durch Verdoppeln der Schichtdicke, Schwächen der Lichtintensität und kürzere Belichtungszeiten kann man nun die schnelle vorgelagerte Reaktion gut erkennen (Abb. 4). Zunächst entsteht das Vollacetal, dann setzt die Photoreaktion des Vollacetals zum o-Nitrosobenzoesäuremethylester ein. Charakteristisch ist die Änderung der Durchlässigkeit bei 380 nm. Hier ist

$$\varepsilon^{380}_{\text{Haloacetal}} < \varepsilon^{380}_{\text{Vollacetal}} > \varepsilon^{380}_{\text{Nitrosoester}} \qquad (3)$$

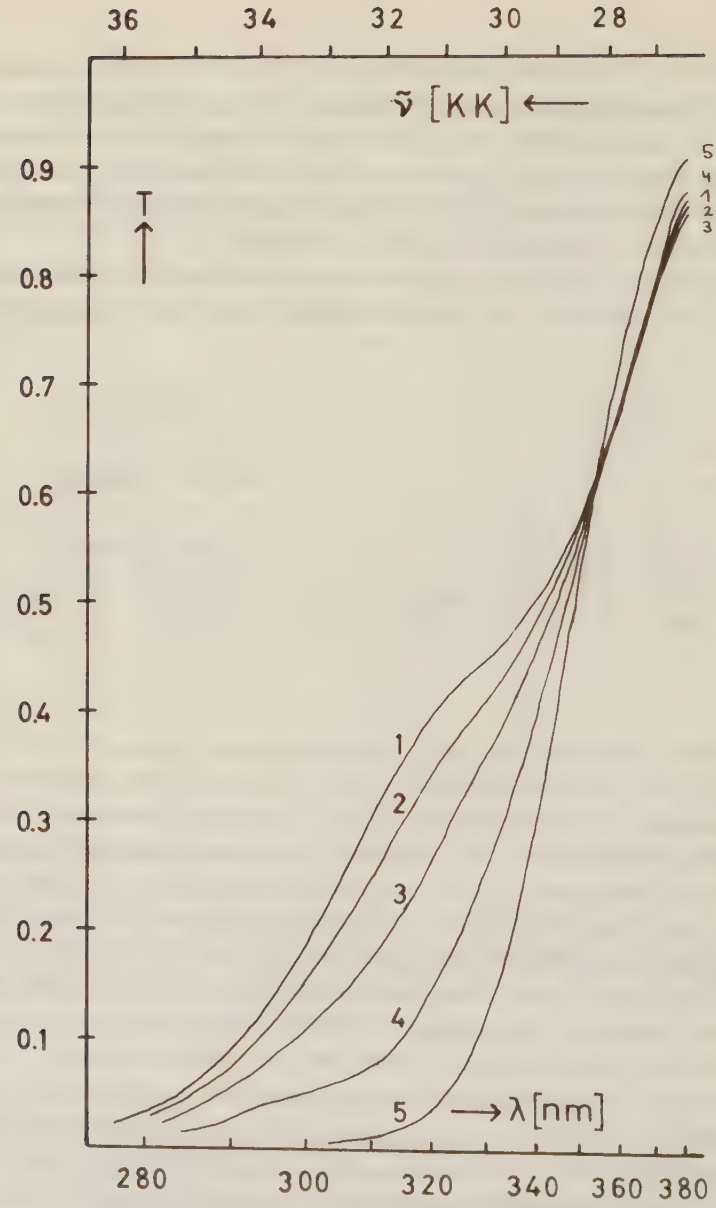


Abb. 4. Bestrahlung von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol, $c = 3{,}84 \cdot 10^{-4}$-m, d = 2 cm, t = 20° C, λ = 366 nm (Filter UG 12 + UG 2)
1) Unbestrahlt, 2) - 5) nach 5; 15; 40 und 120 sec Bestrahlung.

Zuerst nimmt die Durchlässigkeit T durch die Bildung des Vollacetals ab, dann nimmt sie durch die Umlagerung des Vollacetals zum o-Nitrosobenzoesäuremethylester kontinuierlich zu.

3.1.2. Saure Lösungen

In sauren methanolischen Lösungen verläuft die Umlagerung des o-Nitrobenzaldehyds im wesentlichen wie in neutralen Lösungen. Die Carbonylbande ist im UV-Spektrum nicht zu erkennen. Die photochemische Bildung des Vollacetals ist hier jedoch UV-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Bestrahlt man eine methanolische Lösung von o-Nitrobenzaldehyd ($c = 3 \cdot 10^{-4}$-m), die etwa 1% Salzsäure enthält, so gehen a l l e Spektren durch die isosbestischen Punkte. Die Extinktion bei 380 nm nimmt sofort kontinuierlich ab. Offenbar läuft hier die klassische durch Protonen katalysierte Vollacetalbildung sehr rasch ab. Dies steht im Einklang mit den präparativen Erfahrungen. Die Fischer-Giebe-Methode[17,18] zur Darstellung von Acetalen, die beim Benzaldehyd praktisch versagt, führt zu guten Ergebnissen, wenn im aromatischen Kern sich stark negative Gruppen befinden. So erhält man z. B. von o-Nitrobenzaldehyd und 2,5-Dichlorbenzaldehyd[19,20] die Acetale in Ausbeuten bis zu 90%.

3.1.3. Alkalische Lösungen

Grundsätzlich anders als in neutraler und saurer Lösung verhält sich o-Nitrobenzaldehyd bei Bestrahlung in Methanol, das Natriummethylat enthält, und zwar wird der Unterschied umso größer, je höher die Alkalikonzentration ist. In Abb. 5 sind die Spektren einer methanolischen Lösung wiedergegeben, die $1{,}63 \cdot 10^{-4}$-m an o-Nitrobenzaldehyd und 0,25-m an Natriummethylat ist. Im Gegensatz zu den neutralen und sauren Lösungen nimmt die Durchlässigkeit bei 380 nm während des ganzen Versuches kontinuierlich ab. Ein isosbestischer Punkt bei 260 nm tritt nur während der ersten Minuten auf. Die Deutung des Spektrums ist sehr schwierig, weil sich hier mehrere Einflüsse überlagern: Die Photoreaktion des o-Nitrobenzaldehyds und die Dunkelreaktion des

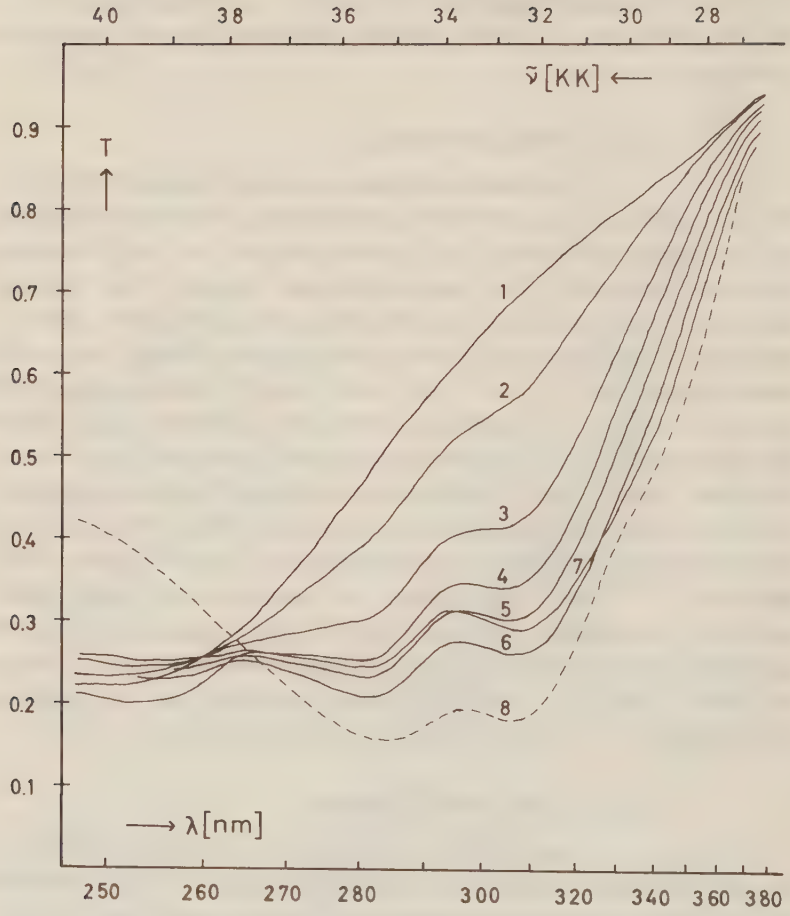


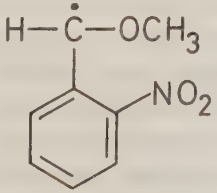
Abb. 5. Bestrahlung einer alkalischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol,
$c = 1{,}63 \cdot 10^{-4}$-m, $\left[NaOCH_3\right] = 0{,}25$, $d = 1$ cm, $t = 15^{\circ}$ C,
$\lambda = 366$ nm (Filter WG 2 + UG 2)
1) Unbestrahlt, 2) – 7) nach 0,5; 2; 3,5; 5,5; 11 und 23 min Bestrahlung; 8) o-Nitrosobenzoesäure in alkalischem Methanol, unbestrahlt, $c = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$-m, $\left[NaOCH_3\right] = 0{,}25$, $d = 1$ cm.

Photoproduktes. Die Nitrosogruppe ist gegen starke Alkalien sehr empfindlich. Man kann annehmen, daß in alkalischer Lösung die photochemische Bildung des Vollacetals erschwert ist, so daß hauptsächlich die o-Nitrosobenzoesäure und nicht der Ester entsteht. Man erhält zum Schluß ein Spektrum, das dem des o-Nitrosobenzoesäureanions sehr ähnlich sieht (Abb. 5).

3.2. ESR-Untersuchung von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol

Die photochemische Umlagerung des o-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetals zum o-Nitrosobenzoesäuremethylester verläuft etwa so schnell wie die des Aldehyds zur Säure in Cyclohexan, wofür die Quantenausbeute mit 0,5 angegeben wird. Die Geschwindigkeit der photochemischen Vollacetalbildung ist aber rd. 30mal so groß. Das entspräche einer Quantenausbeute von ca. 15. Man sollte demnach einen Radikalkettenmechanismus erwarten.
Die ESR-Spektren bestätigen diese Annahme. Eine sauerstofffreie unbelichtete neutrale 0,33-m Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol gibt kein ESR-Signal. Die Probe wurde dann direkt im Resonator mit einem Quecksilberhochdruckbrenner mit vorgeschaltetem UV-Filter (λ_{max} = 366 nm) bestrahlt. Nach zwei Minuten war nun ein Signal deutlich erkennbar. Schaltete man nach etwa zehn Minuten die Lichtquelle ab, so v e r g r ö ß e r t e sich das ESR-Signal noch langsam. Nach insgesamt einer Stunde Bestrahlung erhält man das ESR-Spektrum Abb. 6a. Dieses Spektrum ist mit der Formulierung eines (2-Nitro-phenyl)-methoxy-methyl-Radikals (I) widerspruchsfrei deutbar.

[I]



Aus diesem Spektrum ergeben sich folgende Kopplungsparameter:

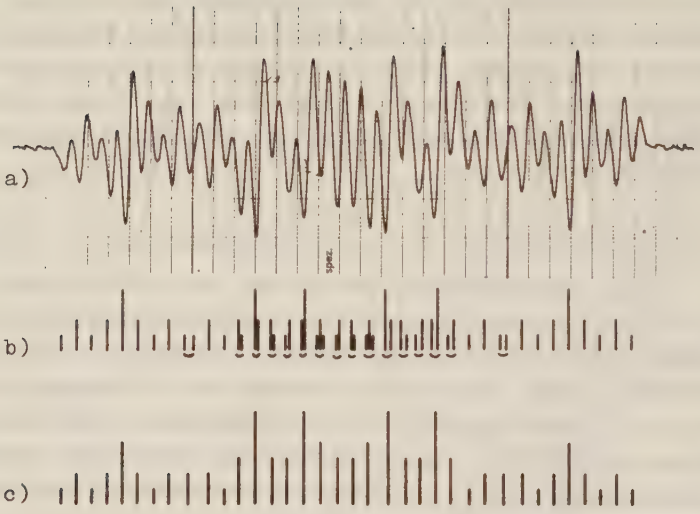


Abb. 6. ESR-Spektrum einer bestrahlten neutralen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol.
c = 0,33-m, λ = 366 nm (Filter UG 12), 1 Stde. bestrahlt.

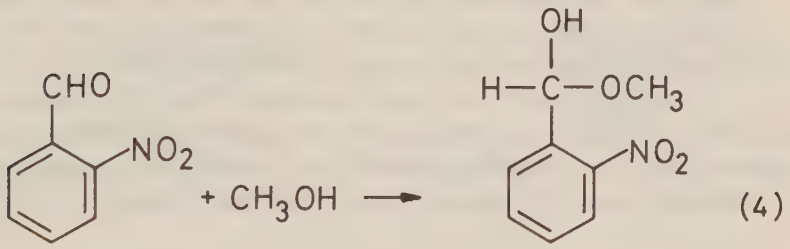
a_{H_1} = 11,57 G, a_N = 8,32 G, a_{H_2} = 2,96 G, a'_{H_2} = 0,985 G
Abb. 6b zeigt das für dieses Radikal zu erwartende theoretische ESR-Spektrum. Addiert man die Intensitäten der in Abb. 6b gekennzeichneten Linien, die so nahe beieinander liegen, daß sie nicht einzeln aufgelöst werden, so bekommt man Abb. 6c. Das experimentelle Spektrum Abb. 6a stimmt vollkommen damit überein. Selbst sechzehn Stunden nach dem Belichten findet man ein ESR-Signal, das sich gerade noch auflösen läßt. In dieser Zeit ist seine Intensität auf etwa 1% zurückgegangen.
Die Acidität des Lösungsmittels beeinflußt stark das Entstehen des Radikals. Bestrahlt man eine Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in 1%iger methanolischer Salzsäure, wie sie normalerweise zur "klassischen" Darstellung des Vollacetals verwendet wird, so ist das ESR-Signal mit dem der neutralen Lösung identisch.

Es ist jedoch nur etwa ein Zehntel so groß und verschwindet bald nach dem Belichten. Eine alkalische methanolische Lösung von o-Nitrobenzaldehyd, die etwa 0,17-m an Natriummethylat ist, gibt hingegen beim Belichten kein ESR-Signal.

3.3. Mechanismus für methanolische Lösungen

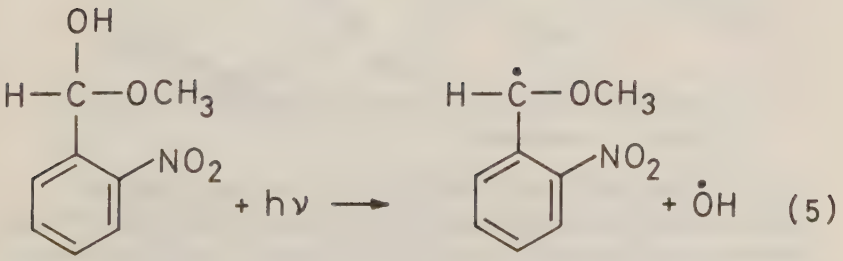
In Übereinstimmung mit den UV- und ESR-Spektren kann man nun folgenden Radikalkettenmechanismus für die Acetalisierung formulieren:

1) Dunkelreaktion:



(4)

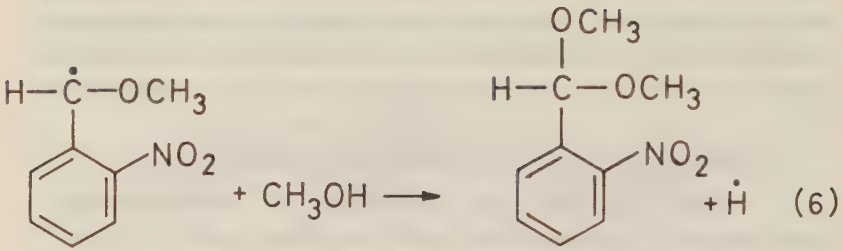
2) Start:

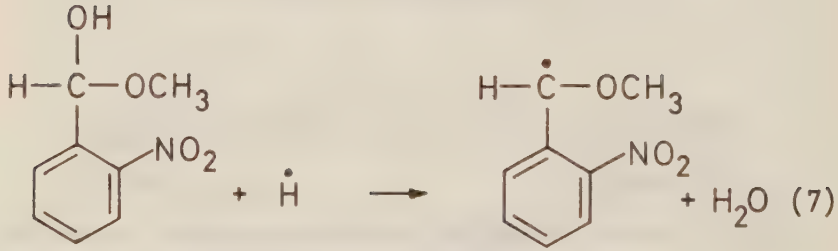


(5)

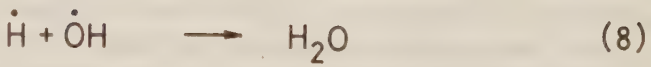
[I]

3) Kette:





4) Abbruch:



3.4. ESR-Untersuchung von o-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetal in Methanol

Einen weiteren Hinweis dafür, daß das Radikal (I) aus dem Halbacetal und nicht bei der photochemischen Folgereaktion des Vollacetals zum Nitrosoester (Gl. 9) entsteht, liefert die Bestrahlung des klassisch dargestellten o-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetals. Bestrahlt man eine konzentrierte methanolische Lösung des Vollacetals (c = 0,4-m) im ESR-Gerät, so erhält man nach etwa einer Stunde ein schwaches Signal,

das nach weiteren dreißig Minuten gerade aufgelöst werden kann. Es ist mit dem ESR-Spektrum (Abb. 6a) identisch, seine Intensität ist jedoch rd. 80mal kleiner. Neben der Reaktion Gl. 9 muß man bei hoher Acetalkonzentration offenbar noch eine schwache Nebenreaktion im Sinne von Gl. 10 annehmen. Da die Lebensdauer des (2-Nitro-phenyl)-methoxy-methyl-Radikals (I) relativ groß ist, reichert es sich während der Hauptreaktion nach Gl. 9 soweit an, daß es durch Elektronenspinresonanz nachgewiesen werden kann.
Es ist unwahrscheinlich, daß das Radikal bei den Reaktionsschritten Gl. 9 entsteht. Wäre dies so, dann müßte es bei großen Konzentrationen des Vollacetals schneller und in größeren Mengen auftreten als bei der Bestrahlung des Aldehyds bzw. des Halbacetals. Das Gegenteil ist aber der Fall. Ebenso ist es ausgeschlossen, daß das Radikal (I) aus dem Nitrosoester entsteht. Bestrahlt man die konzentrierte methanolische Lösung von o-Nitrobenzaldehyd so lage (ca. 40 Stdn.), daß sie sich gelb-braun färbt, wobei ein Teil des Nitrosoesters ausfällt, so erhält man ein völlig anderes ESR-Spektrum (Abb. 7).

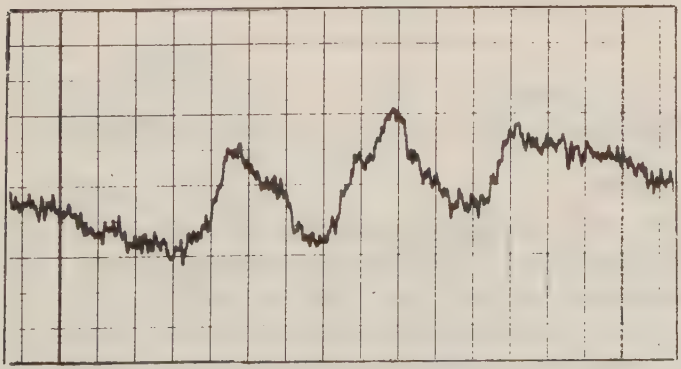
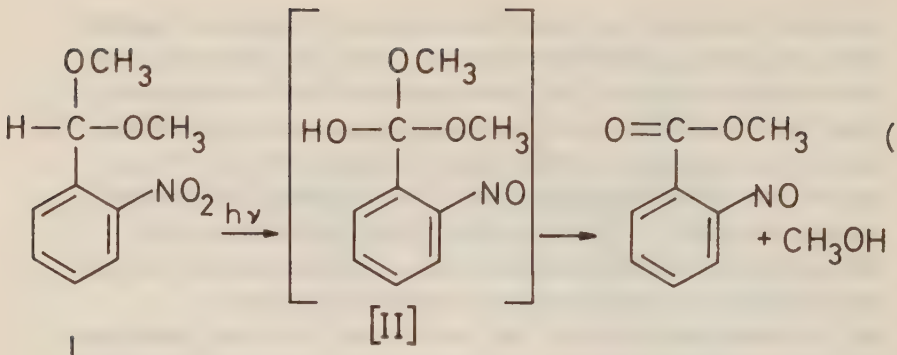
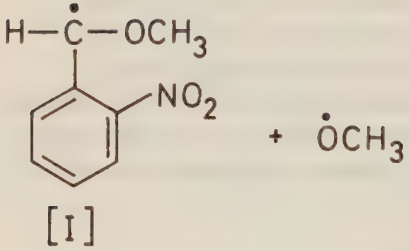


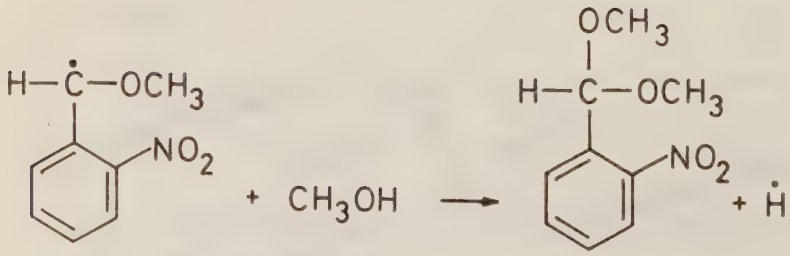
Abb. 7. ESR-Spektrum einer bestrahlten neutralen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol
c = 0,33-m, λ = 366 nm (Filter UG 12), 40 Stdn. bestrahlt


OCH3
H—C—OCH3
NO2
hν
HO—C—OCH3
NO
[II]
O=C—OCH3
NO
+ CH3OH

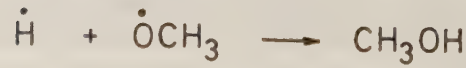
(9)


H—Ċ—OCH3
NO2
+ ȮCH3
[I]

(10)


H—Ċ—OCH3
NO2
+ CH3OH
OCH3
H—C—OCH3
NO2
+ Ḣ

(6)


Ḣ + ȮCH3
CH3OH

(11)

3.5. Becquereleffekt von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol

Schließlich kann man auch den Becquereleffekt[21,22] des o-Nitrobenzaldehyds[23] in Methanol anführen. Die mit der Belichtung momentan einsetzende Potentialänderung und der ungewöhnlich langsame Zerfall des Potentials nach der Belichtung (Abb. 8) unterstützen den angenommenen Mechanismus

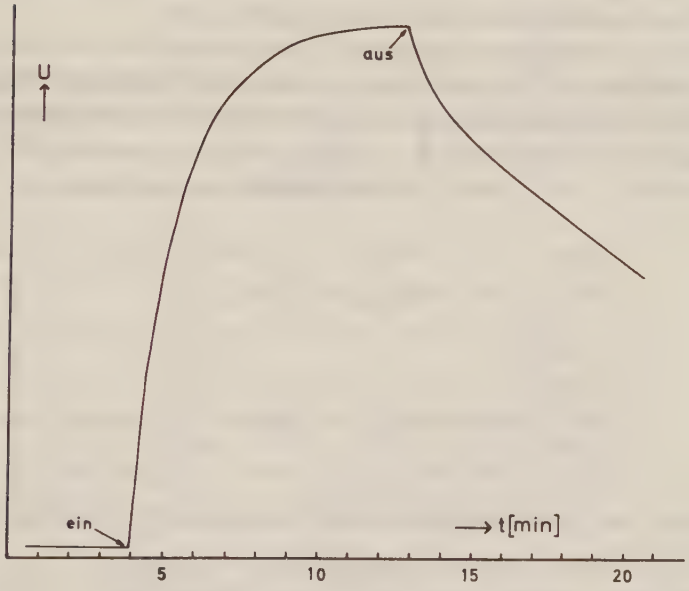


Abb. 8. Becquereleffekt bei Bestrahlung einer Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Methanol (Leitsalz: LiCl) c = 0,01-m, [LiCl] = 0,05, λ = 366 nm (Xenonlampe XBO 450 W, Osram, und Zeiss-Monochromator); die Potentialdifferenz zwischen Beginn ("ein") und Ende ("aus") der Belichtung beträgt ca. 85 mV.

nach Gl. 4 und Gl. 5. In erster Näherung wird man die Potentialänderung nach Ausschalten der Lichtquelle als Diffusionseffekt auffassen dürfen.

3.6. Kinetische Untersuchung der Photoreaktion des o-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetals

Bei der photochemischen Umlagerung des o-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetals zum o-Nitrosobenzoesäuremethylester nach Gl. 9 wird ein ortho-esterartiges Zwischenprodukt (II) formuliert, das nicht isoliert werden kann. Wegen der isosbestischen Punkte in den UV-Spektren (Abb. 2) muß man annehmen, daß es sehr instabil ist und so schnell unter Abspalten von Methanol zum Nitrosoester (Gl. 9) reagiert, daß es spektroskopisch nicht mehr erfaßt wird.
Der bei verdünnten Lösungen einheitliche Verlauf der Umlagerung des Vollacetals zum Nitrosoester läßt sich auch noch anders belegen. Allgemein gilt für die Extinktion E bzw. für den Extinktionsmodul $\frac{E}{d} = m$ eines binären Gemisches[24] von Stoffen A und B bei 2 verschiedenen Wellenlängen λ_1 und λ_2:

$$\frac{E_1}{d} = m_1 = \varepsilon_{A_1} c_A + \varepsilon_{B_1} c_B \qquad (12)$$

$$\frac{E_2}{d} = m_2 = \varepsilon_{A_2} c_A + \varepsilon_{B_2} c_B \qquad (13)$$

Setzt man alle Extinktionskoeffizienten ε_{X_i} als bekannt voraus, so folgt für die Konzentration c_A und c_B:

$$c_A = \frac{m_1 \varepsilon_{B_2} - m_2 \varepsilon_{B_1}}{\varepsilon_{A_1} \varepsilon_{B_2} - \varepsilon_{A_2} \varepsilon_{B_1}} \qquad (14)$$

$$c_B = \frac{m_2 \varepsilon_{A_1} - m_1 \varepsilon_{A_2}}{\varepsilon_{A_1} \varepsilon_{B_2} - \varepsilon_{A_2} \varepsilon_{B_1}} \qquad (15)$$

Diese Gleichungen kann man auf die Reaktion Gl. 9 anwenden.

Es wird dabei vorausgesetzt, daß bei der spektroskopischen Beobachtung die Konzentration des Zwischenproduktes (II) vernachlässigbar klein ist. Es sei ε_A der Extinktionskoeffizient des Vollacetals, ε_B der des Nitrosoesters. Die Wellenlängen sind λ_1 = 282 nm und λ_2 = 305 nm. Dann ist

$$\varepsilon_{A_1} = 1{,}86 \cdot 10^3 \quad , \qquad \varepsilon_{A_2} = 0{,}80 \cdot 10^3$$

$$\varepsilon_{B_1} = 5{,}43 \cdot 10^3 \quad , \qquad \varepsilon_{B_2} = 4{,}37 \cdot 10^3$$

Die Ausgangskonzentration ist $c_{A_o} = 2{,}36 \cdot 10^{-4}$-m. Für c_A ergeben sich aus Gl. 14 die in Tabelle 1 aufgeführten Werte.

Tabelle 1

Nr.	c_A (10^{-5} Mol/l)	t (min)	5 + log c_A
1	23,60	0	1,3784
2	19,95	1,0	1,2999
3	15,23	2,5	1,1827
4	10,86	4,5	1,0358
5	3,60	11,0	0,5563

Wie aus Abb. 9 hervorgeht, erhält man eine Gerade, wenn man log c_A gegen die Bestrahlungszeit t aufträgt.
Bei diesen kleinen Konzentrationen verhält sich die Umlagerung des Vollacetals in den Nitrosoester formal wie eine Reaktion 1. Ordnung. Eine so bestimmte "Geschwindigkeitskonstante" hat aber bei Photoreaktionen nicht die Bedeutung wie bei Dunkelreaktionen. Bei photochemischen Reaktionen[25] ist die Unterscheidung nach Reaktionsordnungen nicht sinnvoll, da man daraus keine direkten Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen kann. Eine photochemische Reaktion, die bei schwacher Absorption (bei der Wellenlänge des Erregerlichtes) formal nach 1. Ordnung verläuft, kann bei vollständiger

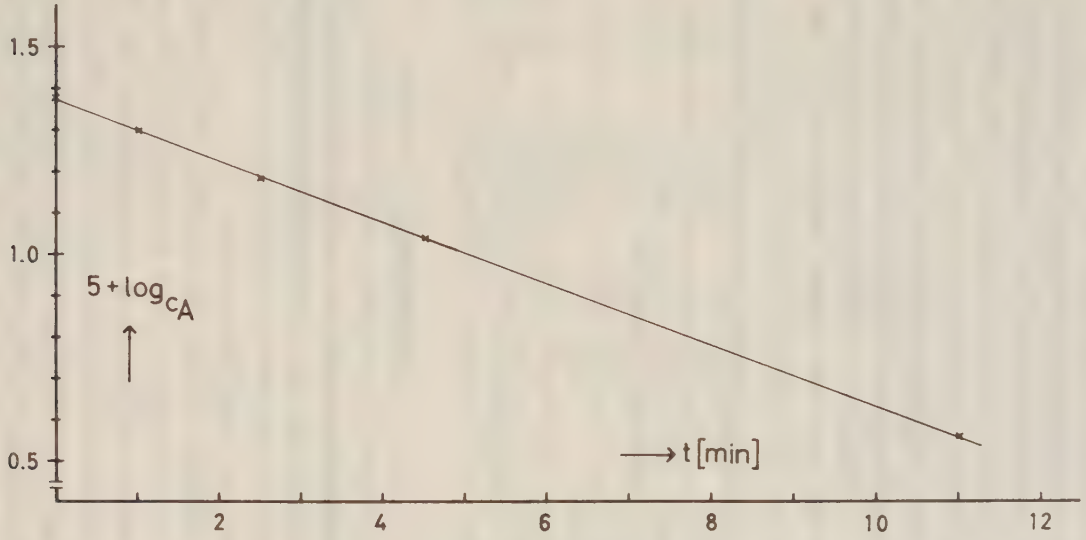


Abb. 9. log c - Zeit-Diagramm der Photoreaktion des o-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetals in Methanol

Absorption nach 0. Ordnung ablaufen. Die einzige den bei Dunkelreaktionen formulierbaren Geschwindigkeitskonstanten analoge Größe ist die Zahl der vom photochemisch reagierenden Stoff absorbierten Lichtquanten I_{abs} (gemessen in Einstein/sec).

$$\frac{I_{abs}}{V} = \varepsilon \cdot c \cdot I(1)$$

I(1) ist dabei die Lichtintensität (gemessen in Einstein/sec·cm^2) an der Stelle 1 des Reaktionsraumes. Ist die Extinktion bei der Wellenlänge des einfallenden Lichtes klein (E < 0,1), so daß man näherungsweise $I(1) = I_o$ = const. setzen kann, und sind die (partiellen) Quantenausbeuten von der Konzentration der Reaktionspartner sowie von I_{abs} unabhängig, so erhält man für die über das Reaktionsvolumen gemittelte zeitliche Konzentrationsänderung rein formal eine Gleichung wie bei einer Dunkelreaktion 1. Ordnung.

4. Photoreaktionen des o-Nitrobenzaldehyds in Wasser

Wäßrige Lösungen von o-Nitrobenzaldehyd sind ebenfalls photochemisch aktiv. Bei der Bestrahlung solcher Lösungen entsteht wie in den inerten Lösungsmitteln (Cyclohexan, Benzol, Aceton) die o-Nitrosobenzoesäure.

4.1. Spektroskopische Untersuchung der neutralen, alkalischen und sauren Lösungen

In neutraler wie in alkalischer wäßriger Lösung erhält man durch Bestrahlung das Spektrum des Säureanions, in saurer Lösung das der undissoziierten Säure. Abb. 10 zeigt die Photoreaktion des o-Nitrobenzaldehyds in einer 10^{-3}-n Natronlauge. Auch hier findet man bei 262 nm einen scharfen isosbestischen Punkt. In Abb. 10 ist Kurve Nr. 6 das Spektrum des o-Nitrosobenzoesäureanions. In neutraler Lösung verläuft die Photoreaktion in genau derselben Weise.

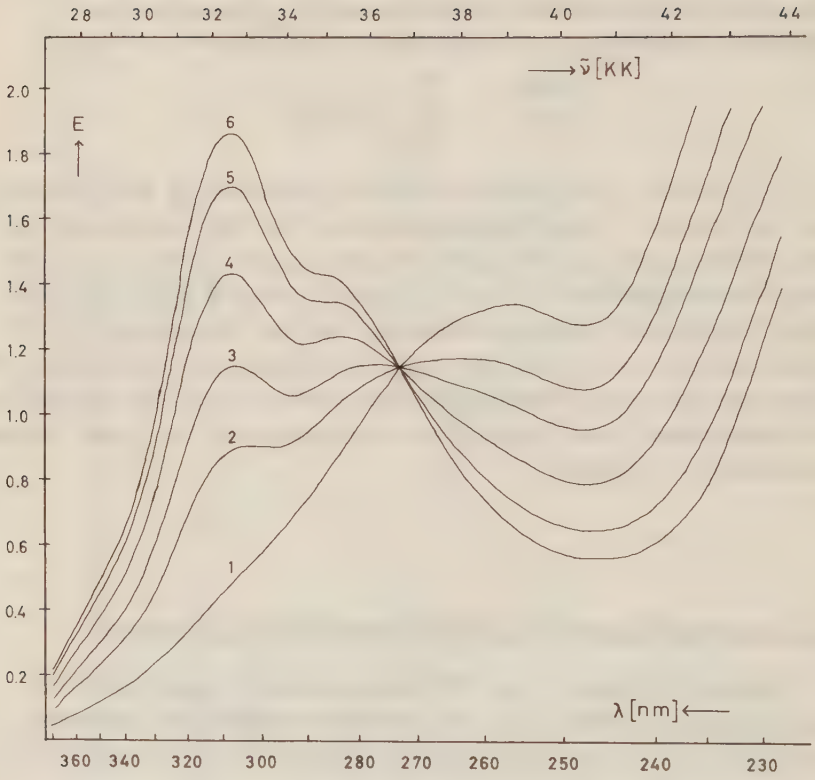


Abb. 10. Bestrahlung von o-Nitrobenzaldehyd in alkalischem Wasser,
$c = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$-m, $[NaOH] = 10^{-3}$, d = 1 cm, t = 20° C,
λ = 366 nm (Filter UG 2),
1) Unbestrahlt, 2) - 6) nach 0,5; 1; 2; 4 u. 8 min Bestrahlung.

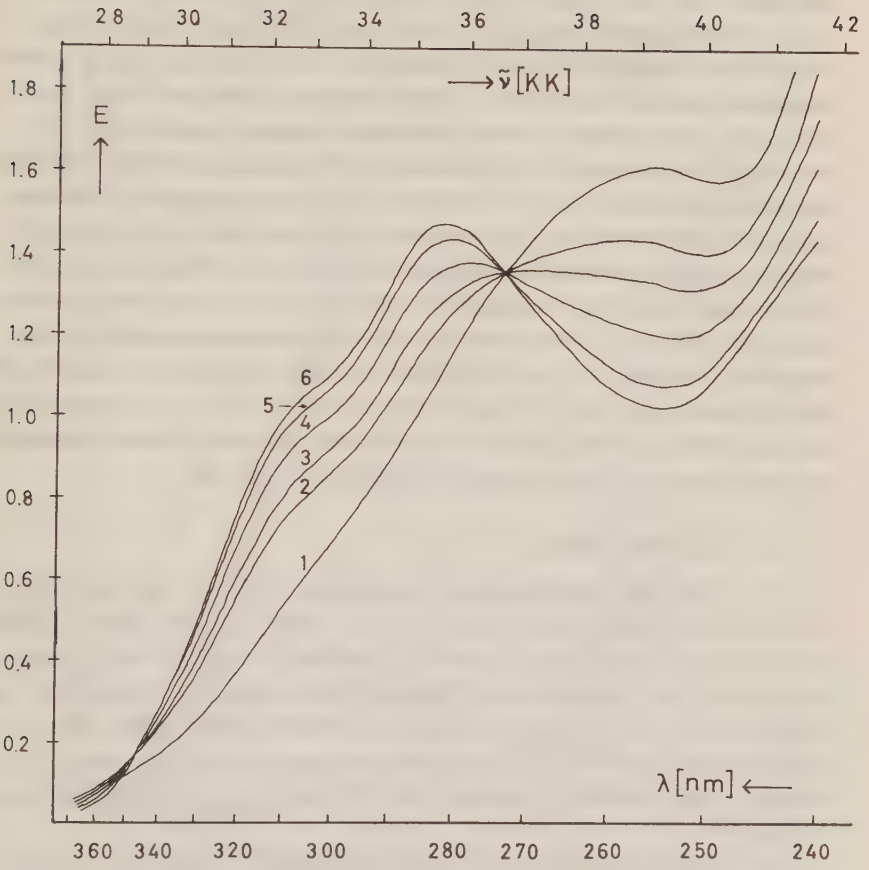


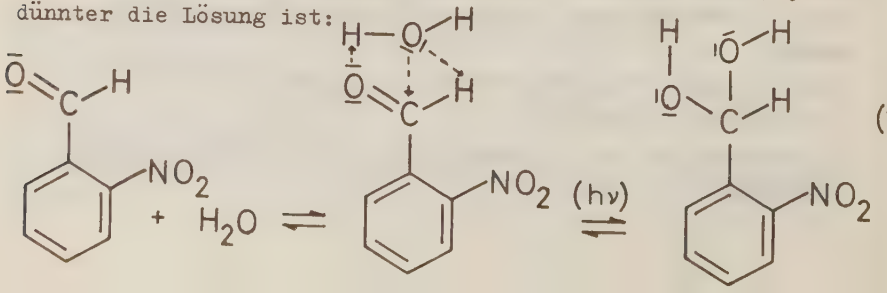
Abb. 11. Bestrahlung von o-Nitrobenzaldehyd in saurem Wasser,
$c = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$-m, $[HCl] = 0{,}01$, $d = 1$ cm, $t = 20^{\circ}$ C,
$\lambda = 366$ nm (Filter UG 2),
1) Unbestrahlt, 2) - 6) nach 0,5; 1; 2; 4 und 18 min Bestrahlung.

Die UV-Spektren der Photoreaktion saurer wäßriger Lösungen von o-Nitrobenzaldehyd sind etwas komplizierter. Wie man in Abb. 11 sieht, treten jetzt zwei isosbestische Punkte auf. Die Kurve der unbelichteten Lösung geht dabei nicht durch den isosbestischen Punkt bei 348 nm. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon bei der Bestrahlung neutraler methanolischer Lösungen des o-Nitrobenzaldehyds gemacht. Man muß also auch hier auf eine schnelle vorgelagerte Reaktion schließen. Nimmt man wieder die UV-Spektren in Transmission nach kürzeren Belichtungszeiten auf, so kann man die vorgelagerte Reaktion eindeutig nachweisen. In der Abb. 12 sieht man nun deutlich, daß in saurer Lösung der Umlagerung in die o-Nitrosobenzoesäure eine Reaktion vorangeht, die in ca. 40 Sekunden beendet ist, während die Isomerisation zur o-Nitrosobenzoesäure bei ungefähr doppelter Lichtintensität etwa 16 Minuten dauert. Die Durchlässigkeit bei 380 nm nimmt in Abb. 12 (1 - 4) zunächst ab und dann in Abb. 12 (5 - 7) wieder zu. Erst jetzt erscheint im Spektrum der isosbestische Punkt bei 348 nm.

4.2. Hydratbildung

Wie das Gleichgewicht zwischen Aldehyd und Halbacetal ist die Hydratbildung stark von der Natur des Aldehyds abhängig. Die Hydrate bilden sich jedoch schwerer und sind noch unstabiler als die Halbacetale. Während man aber das Entstehen der Halbacetale bei aliphatischen wie aromatischen Aldehyden refraktometrisch[16,26,27] nachgewiesen hat, nimmt man an, daß die Benzaldehyde und α,β-ungesättigte Aldehyde keine Hydrate mehr bilden[28].

Soweit aber aromatische Aldehyde überhaupt in Wasser löslich sind, wird man dennoch mit starken Wasserstoffbrücken oder sogar Hydratbildungen rechnen müssen und dies umso mehr, je verdünnter die Lösung ist:



(16

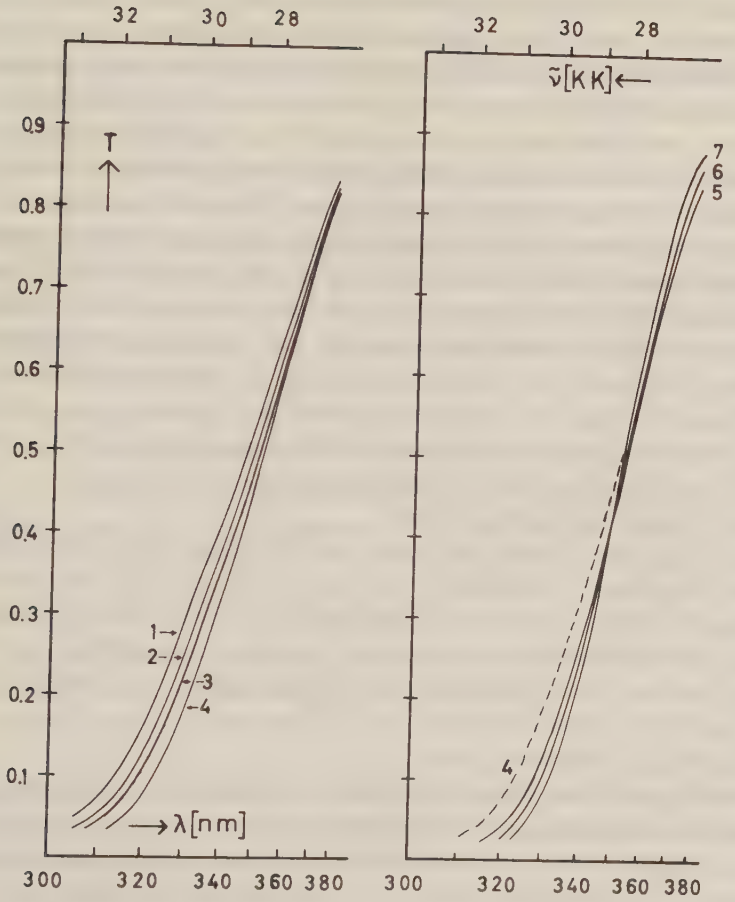
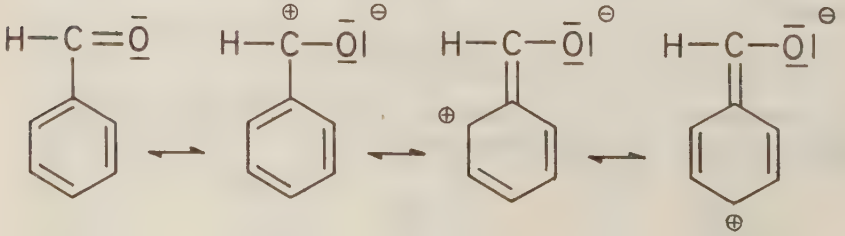


Abb. 12. Bestrahlung von o-Nitrobenzaldehyd in saurem Wasser,
$c = 3{,}44 \cdot 10^{-4}$-m, $[HCl] = 0{,}01$, $d = 2$ cm, $t = 20^{\circ}$ C,
$\lambda = 366$ nm (Filter UG 12 + UG 2),
1) Unbestrahlt, 2) - 4) nach 5; 15 und 40 sec Bestrahlung,
5) - 7) nach 2; 4 und 10 min Bestrahlung.

Das Fehlen der Carbonylbande in den verdünnten sauren, neutralen und alkalischen Lösungen von o-Nitrobenzaldehyd in Wasser deutet jedenfalls darauf hin. In welcher Weise die Lage des Aldehyd-Hydrat-Gleichgewichts (in der Dunkelreaktion) vom p_H der Lösung abhängt, ist nicht bekannt.
K. L. Wolf und W. Herold[16], die auch die Hydratbildung aliphatischer Aldehyde spektroskopisch untersucht haben, beobachteten, daß sich das Aldehyd-Hydrat-Gleichgewicht fast augenblicklich einstellt. Nach drei Minuten konnten sie selbst bei 0,15-m Lösungen keine Änderung des UV-Spektrums mehr feststellen. Zudem ist die Blauverschiebung der Carbonylbande in Wasser am größten. Die λ_{max}-Werte für Propionaldehyd sind in Heptan 2924 Å, in Äthanol 2861 Å, in Methanol 2849 Å und in Wasser 2775 Å. Außerdem nehmen in der Reihenfolge Heptan, Äthanol, Methanol die Extinktionswerte im Maximum der Carbonylbande stetig ab. In Wasser fanden sie jedoch eine sprunghafte Erniedrigung um fast eine halbe Zehnerpotenz. Sie äußern sogar die Vermutung, daß Dipolassoziation und Bildung des Aldehydhydrates identisch seien.
Beim o-Nitrobenzaldehyd muß man aber offenbar zwischen diesen beiden Vorgängen - zumindest in saurer Lösung - scharf unterscheiden. In der Dunkelreaktion entsteht allem Anschein nach ein Aldehyd-Wasser-Assoziat mit so starker Dipolwechselwirkung, daß das erste Maximum der Carbonylgruppe um 280 nm so weit ins UV verschoben wird, daß es vom zweiten Maximum bei 255 nm völlig überdeckt wird.
Die im allgemeinen geringe Bildungstendenz der aromatischen Aldehydhydrate kann man vielleicht so deuten, daß der nukleophile Angriff eines H–Ö–H-Moleküls auf das C-Atom der "aufgerichteten" Carbonylfunktion durch die Mesomerie mit dem aromatischen Kern erschwert ist:

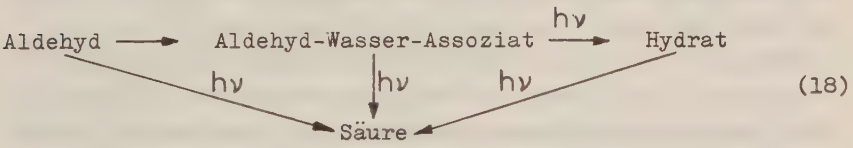


(17)

Man muß nun annehmen, daß erst bei der optischen Anregung der Carbonylgruppe, begünstigt durch die ortho-ständige aktivierende Nitrogruppe, eine echte Hydratbildung stattfindet. Für diese Erklärung spricht die experimentelle Erfahrung, daß sogar einige aromatische Aldehyde mit stark aktivierter Carbonylfunktion, wie etwa 4-Pyridinaldehyd und 2-Chinolinaldehyd[28], in glatter Reaktion stabile, kristallisierte Hydrate bilden.
Die UV-spektroskopischen Beobachtungen der Photoreaktion von o-Nitrobenzaldehyd in neutralem Methanol sowie in saurer wäßriger Lösung entsprechen sich völlig. In Analogie zur Vollacetalbildung aus dem Aldehyd-Halbacetal-Gleichgewicht entsteht bei der schnellen vorgelagerten Photoreaktion in saurer wäßriger Lösung aus dem Aldehyd-Wasserassoziat-Gleichgewicht das echte Hydrat.

4.3. Mechanismus für wäßrige Lösungen

Für die Photoreaktionen des o-Nitrobenzaldehyds in Wasser kann man nun folgendes Reaktionsschema annehmen:



(18)

1) In neutraler und alkalischer Lösung bildet sich direkt aus dem Aldehyd oder dem im Gleichgewicht weitgehend vorliegenden Wasserassoziat die o-Nitrosobenzoesäure, die unmeßbar rasch und vollständig dissoziiert.
2) In saurer Lösung entsteht zunächst in einer sehr schnellen und vollständigen Photoreaktion das echte Hydrat, das dann in einem zweiten, einheitlichen photochemischen Schritt zu der in saurer Lösung nicht mehr dissoziierenden o-Nitrosobenzoesäure umgelagert wird.
Wegen der großen Geschwindigkeit der ersten Reaktion sollte man wie bei der Vollacetalisierung einen Radikalkettenmechanismus annehmen. Es war jedoch leider nicht möglich, den Mecha-

nismus der Hydratbildung mit Hilfe der Elektronenspinresonanz zu untersuchen, da o-Nitrobenzaldehyd in Wasser nur sehr schwer löslich ist. Außerdem ist Wasser wegen seiner hohen Dielektrizitätskonstanten für ESR-Messungen ein schlecht geeignetes Lösungsmittel. So konnte nicht geprüft werden, ob während der Hydratbildung ebenfalls Radikale auftreten.

5. Photoreaktion des o-Nitrosobenzoesäuremethylesters in Methanol

Bisher sind zwei Photoreaktionen methanolischer Lösungen von o-Nitrobenzaldehyd beschrieben worden:
1) die Vollacetalbildung, die unter den Versuchsbedingungen in ca. einer Minute abgeschlossen ist,
2) die Umlagerung des Vollacetals zum o-Nitrosobenzoesäuremethylesters, die in etwa 40 Minuten abläuft.
Bei fortgesetzter Bestrahlung beobachtet man noch eine dritte Reaktion, wobei der gebildete Nitrosoester wieder verschwindet (Abb. 13). Dabei treten zwei neue isosbestische Punkte auf. Bei diesen kleinen Konzentrationen kann man also drei aufeinanderfolgende Reaktionen gut voneinander trennen und spektroskopisch untersuchen, während sie in konzentrierten Lösungen auch stets nebeneinander ablaufen.
Bei präparativen Ansätzen (Konzentration 0,1 - 1-m in Methanol, 3 - 4 Monate Sonnenbestrahlung) kann man aus dem harzhaltigen Reaktionsgemisch neben o-Nitrosobenzoesäureester o,o'-Azoxybenzoesäure und o,o'-Azoxybenzoesäureester als Hauptprodukte isolieren. Dabei ist unsicher, ob die gewonnene o,o'-Azoxybenzoesäure allein durch die Photoreaktion oder teilweise auch bei der Aufarbeitung des Rohproduktes durch Verseifung des Esters entstanden ist. Die Azoxygruppe kann in dieser Photoreaktion nur entstehen, wenn die Nitrosogruppe reduziert wird. Als Reduktionsmittel kommt nur das Lösungsmittel in Frage, das dabei vermutlich zum Aldehyd oxydiert wird.

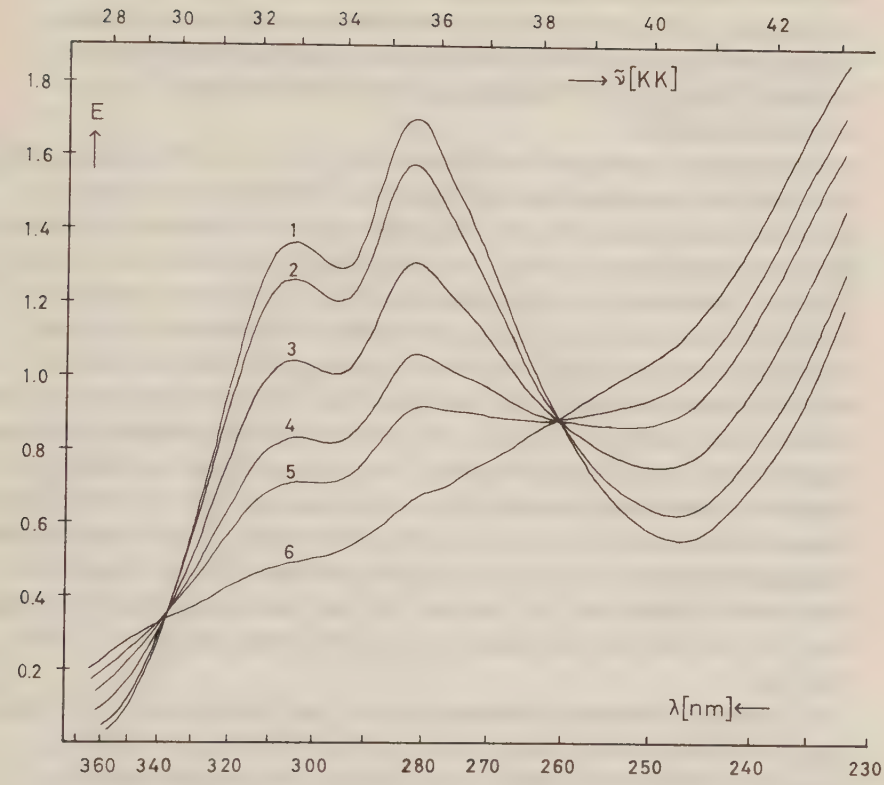


Abb. 13. Bestrahlung von o-Nitrosobenzoesäuremethylester in neutralem Methanol,
$c = 2{,}66 \cdot 10^{-4}$-m, d = 1 cm, t = 20° C, λ = 313 nm (Interferenzfilter UV-PIL),
1) Unbestrahlt, 2) - 6) nach 10; 30; 55; 75 und 140 min Bestrahlung.

In verdünnten Lösungen ist die Photoreduktion des o-Nitrosobenzoesäuremethylesters eine einheitliche Reaktion, wie man aus den zwei isosbestischen Punkten der UV-Spektren schließen muß. Es ist gleichgültig, ob man dabei von präparativ gewonnenem und gereinigtem o-Nitrosobenzoesäuremethylester ausgeht oder den bei der Belichtung einer neutralen methanolischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd entstehenden Ester weiterbestrahlt.
Ein geringer Zusatz von Salzsäure ($c_{HCl} = 5 \cdot 10^{-3}$-m) hat auf die Form der Spektren keinen Einfluß. Lediglich der erste isosbestische Punkt bei 337 nm wird um ca. 9 nm nach längeren Wellen verschoben. In Abb. 14 sind die Spektren einer methanolischen Lösung von o-Nitrosobenzoesäuremethylester aufgezeichnet, die Natriummethylat enthält. Hier weicht die Form der Spektren von der in neutraler Lösung ab. Bei 325 nm und 250 nm erscheinen neue Maxima. Wenn die Spektralkurven aus dem ersten isosbestischen Punkt bei 335 nm herauszulaufen beginnen (nach etwa 1 Stde. Bestrahlung), tritt eine mit der Bestrahlungszeit wachsende starke blaue Fluoreszenz auf. Das Fluoreszenzspektrum zeigt ein Maximum bei 400 nm mit einem schwachen Nebenmaximum bei 340 nm. Die isosbestischen Punkte liegen in neutraler Lösung bei 337 nm und 261 nm, in alkalischer Lösung bei 335 nm und 263 nm sowie in saurer Lösung bei 346 nm und 261 nm.
Bei diesen verdünnten Lösungen führt die Photoreaktion primär nicht zu dem Hauptprodukt, das bei der Bestrahlung konzentrierter Lösungen erhalten wird, dem o,o'-Azoxybenzoesäuremethylester, sondern zu einem unbekannten, offenbar sehr stabilen Zwischenprodukt, aus dem dann erst die Azoxyverbindung hervorgeht. Das ergibt sich eindeutig aus den Extinktionen und Wellenlängen der isosbestischen Punkte. Die so berechneten und die bei den reinen Verbindungen gemessenen Extinktionskoeffizienten unterscheiden sich um den Faktor 5 bis 10.

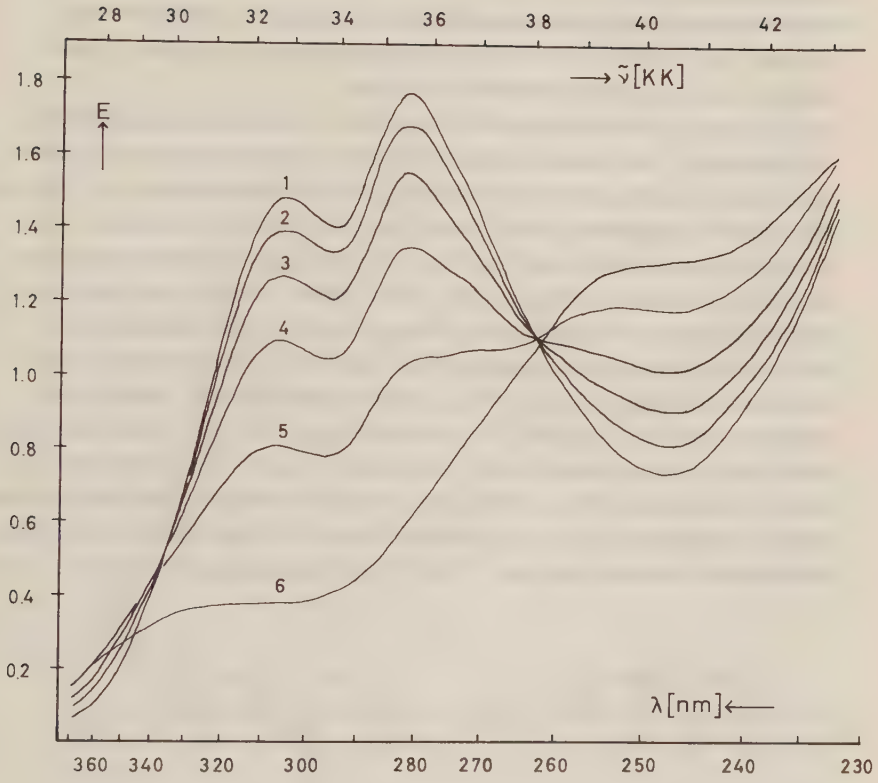
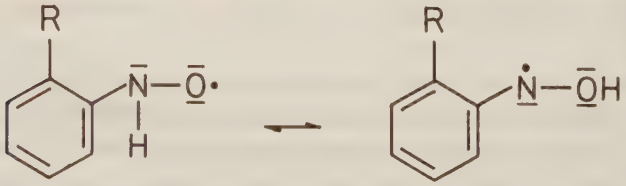


Abb.14. Bestrahlung von o-Nitrosobenzoesäuremethylester in alkalischem Methanol,
$c = 3 \cdot 10^{-4}$-m, $\left[NaOCH_3\right] = 0{,}01$, d = 1 cm, t = 20° C,
$\lambda = 366$ nm (Filter UG 2),
1) Unbestrahlt, 2) - 6) nach 5; 15; 30; 60 und 180 min Bestrahlung.

6. Photoreaktion der o-Nitrosobenzoesäure in Methanol

o-Nitrosobenzoesäure ist in neutralem Methanol praktisch nicht dissoziiert. Die Dissoziationskonstanten vergleichbarer organischer Säuren wie o-Nitrobenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, o-Chlorbenzoesäure usw. sind von der Größenordnung 10^{-9}. Für die o-Nitrosobenzoesäure wird man einen entsprechenden Wert erwarten dürfen.
Abb. 15 zeigt die Photoreduktion der o-Nitrosobenzoesäure in Methanol. Wie beim o-Nitrosobenzoesäuremethylester sieht man, daß während der Bestrahlung die Nitrosobanden bei 280 nm und 310 nm abnehmen. Auch hier ist das primäre Produkt der Photoreaktion nicht die in konzentrierten Lösungen entstehende o,o'-Azoxybenzoesäure. Wie beim Ester tritt eine mit der Bestrahlungszeit zunehmende starke blaue Fluoreszenz auf.
Bei der o-Nitrosobenzoesäure wie bei deren Methylester entsteht also primär in einheitlicher Reaktion ein Reduktionsprodukt, das noch nicht die Azoxygruppe enthält, aus dem sich aber, wie die präparativen Versuche zeigen, die Azoxyverbindung bilden muß. Wie später an Hand der Modellsubstanz Nitrosobenzol gezeigt wird, ist dieses erste Produkt vermutlich ein Monophenyl-N-Oxid-Radikal (III) der allgemeinen Formel Gl. 19



[III] [IV] (19)

bzw. der tautomeren Oximform (IV), aus dem unter Dimerisation und Wasserabspaltung die Azoxyverbindung gebildet wird.

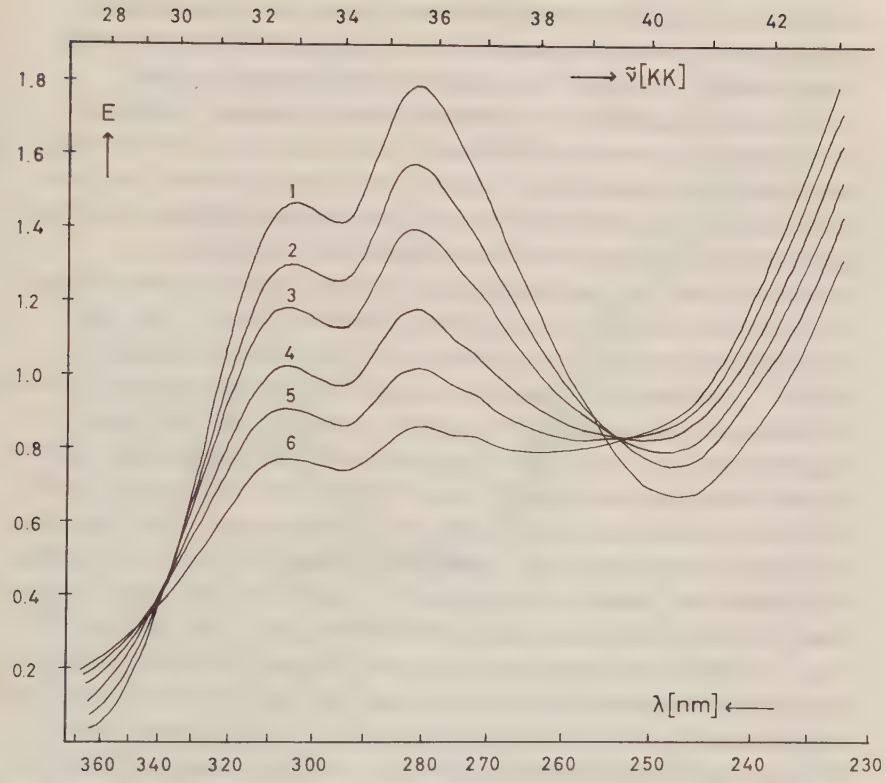


Abb. 15. Bestrahlung von o-Nitrosobenzoesäure in Methanol,
$c = 2{,}98 \cdot 10^{-4}$-m, d = 1 cm, t = 20° C, λ = 366 nm (Filter UG 2),
1) Unbestrahlt, 2) - 6) nach 0,5; 1; 1,75; 2,5 und 3,5 Stdn. Bestrahlung.

7. Photoreaktion von o,o'-Azoxybenzoesäure und o,o'-Azoxybenzoesäuremethylester in Methanol

Die bei lange andauernder Bestrahlung von o-Nitrobenzaldehyd entstehenden Hauptprodukte, die o,o'-Azoxybenzoesäure und der entsprechende Ester, sind photochemisch noch nicht stabil. Die Abb. 16 zeigt die Photoreaktion der o,o'-Azoxybenzoesäure in methanolischer Lösung. Es treten drei scharfe isosbestische Punkte auf. Nur das Spektrum der unbelichteten Lösung geht nicht durch diese Punkte. Der Umlagerung der Azoxybenzoesäure in die trans-6-Hydroxy-2,2'-azobenzoesäure ist noch eine Photoreaktion vorgelagert. Bestrahlt man eine methanolische Lösung von o,o'-Azoxybenzoesäuremethylester, so tritt genau derselbe Effekt auf. Mit Ausnahme der ersten Spektralkurve - die der unbelichteten Lösung - laufen alle Spektren durch die isosbestischen Punkte. In Analogie zum Azoxybenzol handelt es sich bei der ersten Reaktion um eine sehr rasch verlaufende photochemische cis-trans-Isomerisation. Dabei stellt sich in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes sehr bald ein bestimmtes stationäres cis-trans-Gleichgewicht ein. Aus diesem Gleichgewicht lagert sich in der 2. Reaktion die Azoxyverbindung in die trans-o-Hydroxyazoverbindung um. Die trans-Form ist - vermutlich wegen der leichten Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken - so stabil, daß die an sich bei Azoverbindungen mögliche cis-trans-Umlagerung mit der angewendeten Methode nicht mehr nachweisbar ist. Bei der unsubstituierten Stammverbindung, dem o-Hydroxyazobenzol, ist die cis-Form nur durch Blitzspektroskopie[29)] erkennbar. Je nach Acidität und Polarität des Lösungsmittels geht die cis-Form in 10^{-3} bis 10^{-1} sec in die beständige trans-Form über.
Eine weitere photochemische Reaktion, z.B. eine Reduktion zur Hydrazoverbindung, ist bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 313 nm oder 366 nm auch nach zwei Stunden nicht zu beobachten.

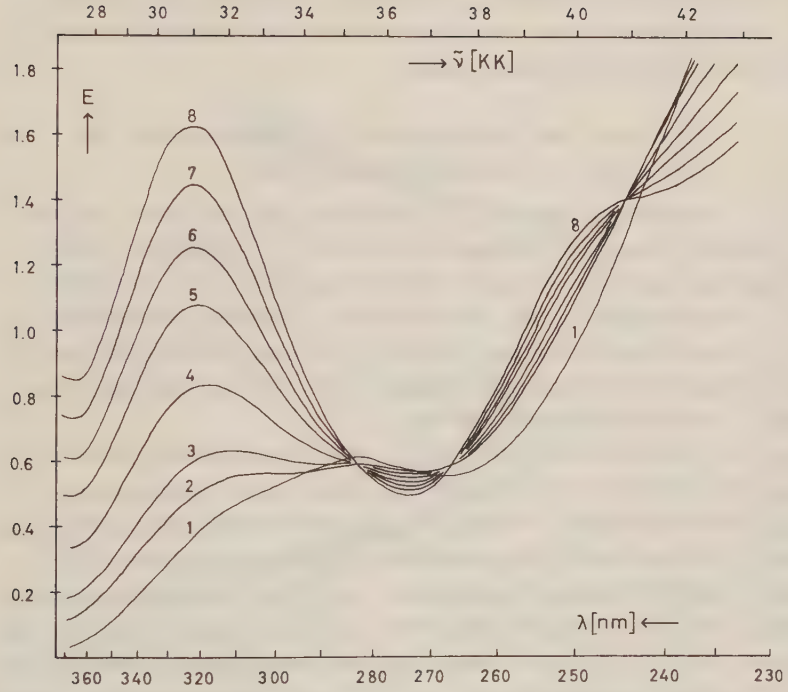


Abb. 16. Bestrahlung von o,o'-Azoxybenzoesäure in Methanol,
c = 1,36 · 10^{-4}-m, d = 1 cm, t = 20° C, λ = 366 nm (Filter UG 2),
1) Unbestrahlt, 2) - 8) nach 3; 6; 15; 30; 45; 70 und 110 min Bestrahlung.

8. Nitrosobenzol als Modellsubstanz

Um über die unbekannten, bei der Photoreduktion der o-Nitrosobenzoesäure und des o-Nitrosobenzoesäuremethylesters primär entstehenden Produkte etwas zu erfahren, wurde die Photoreduktion an einer einfacher gebauten Modellsubstanz, dem Nitrosobenzol, untersucht. Das hat den Vorteil, daß die Folgeprodukte leichter zugängliche und einfacher nachweisbare Verbindungen sind.

8.1. Vergleich der Photoreaktion konzentrierter und verdünnter methanolischer Lösungen

Vom Nitrosobenzol ist bekannt, daß es sich in benzolischer Lösung bei Sonnenbestrahlung[30] zersetzt. Neben Harzen und Spuren basischer Stoffe konnten u. a. Azoxybenzol, o-Hydroxyazobenzol, Nitrobenzol, o-Hydroxyazoxybenzol und o'-Hydroxyazoxybenzol isoliert werden. Das Verhalten alkoholischer Nitrosobenzollösungen bei der Bestrahlung war bisher nicht untersucht worden.

Eine 0,1 m methanolische Lösung von Nitrosobenzol wurde in einem Glaskolben drei Monate dem Sonnenlicht ausgesetzt (August bis Oktober, Tübingen). Dünnschichtchromatographisch konnten sechs Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Als Hauptprodukte wurden Azoxybenzol und o-Hydroxyazobenzol gefunden. Wie eine polarographische Analyse ergab, blieben in dieser Zeit 19 % des eingesetzten Nitrosobenzols unverändert, 38 % wurden zu Azoxybenzol und 37 % zu Hydroxyazobenzol umgesetzt. Unter vergleichbaren Bedingungen wurden in einer mit Natriummethylat versetzten methanolischen Lösung dieselben Hauptprodukte nachgewiesen.

Verfolgt man die Photoreaktion spektroskopisch, so findet man bei verdünnten Lösungen ein einfaches Verhalten. Die Abb. 17 zeigt als Funktion der Belichtungszeit die UV-Spektren einer $2{,}3 \cdot 10^{-4}$-m methanolischen neutralen Lösung von Nitrosobenzol, die mit Licht der Wellenlänge 313 nm in einer Quarzküvette bestrahlt wurde. Die scharf ausgeprägten isosbestischen Punkte[31,32] weisen darauf hin, daß die Reaktion zunächst einheitlich abläuft. Bestrahlt man mit Licht der Wellen-

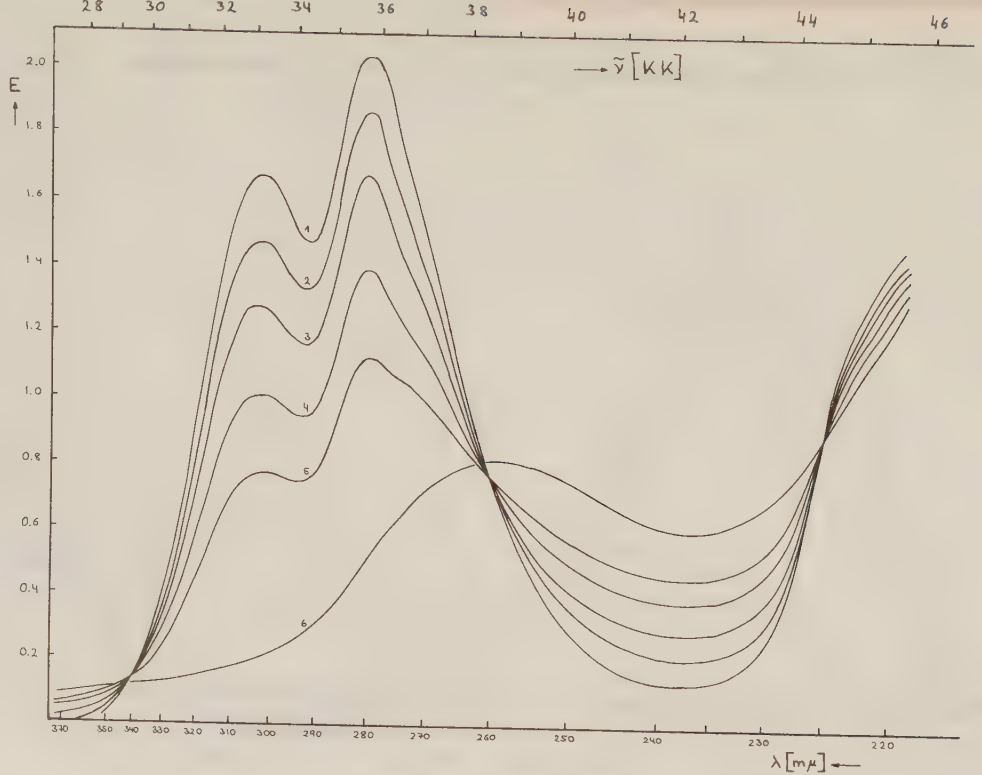


Abb. 17. Bestrahlung von Nitrosobenzol in neutralem Methanol, $c = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$-m, d = 1 cm, t = 15° C, λ = 313 nm (Interferenzfilter UV-PIL), 1) Unbestrahlt, 2) - 6) nach 10; 20; 35; 50 und 180 min Bestrahlung.

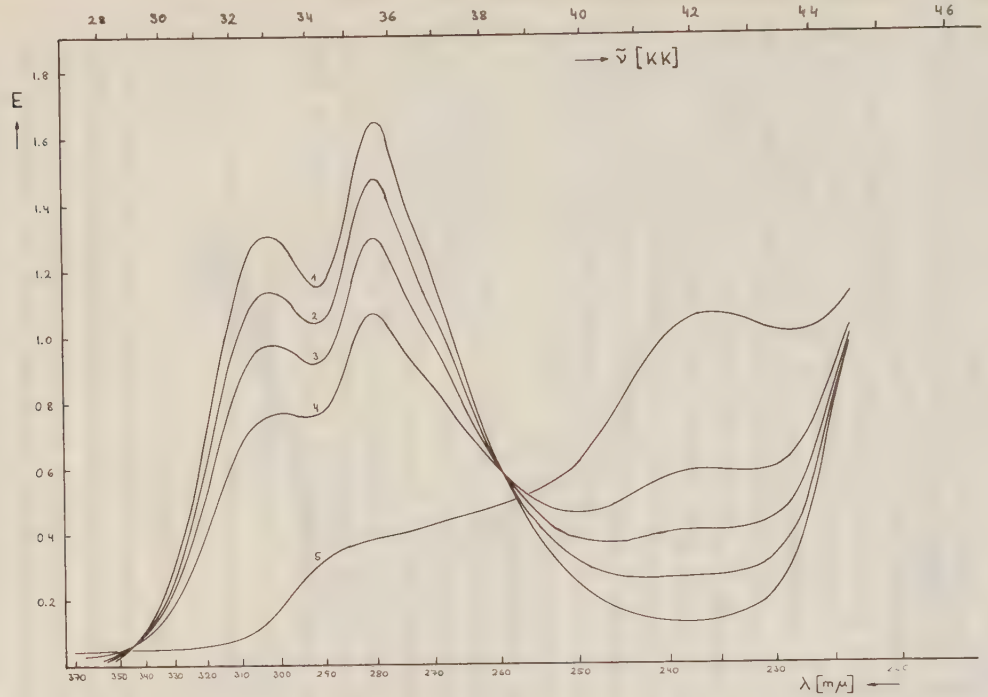


Abb. 18. Bestrahlung von Nitrosobenzol in alkalischem Methanol
$c = 1{,}85 \cdot 10^{-4}$-m, $\left[NaOCH_3 \right] = 0{,}046$, d = 1 cm, t = 15° C, $\lambda = 313$ nm (Interferenzfilter UV-PIL);
1) Unbestrahlt, 2) - 5) nach 10; 20; 35; und 180 min Bestrahlung.

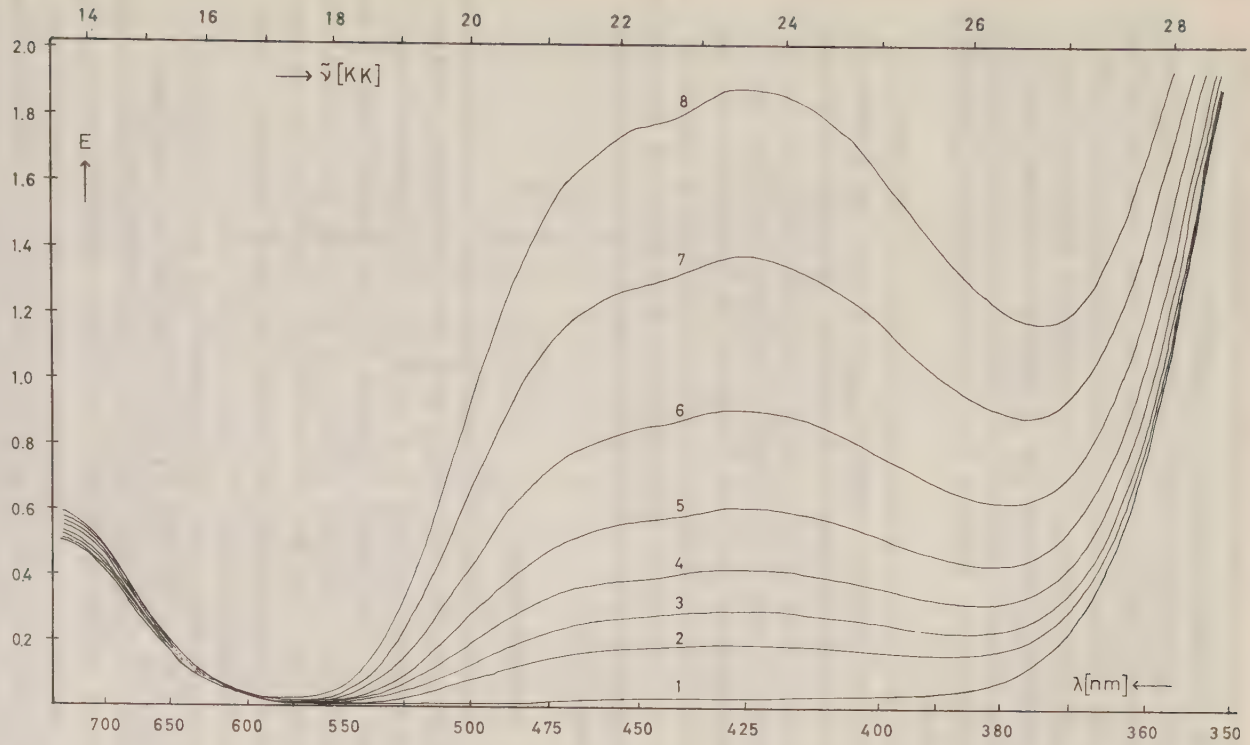


Abb. 19. Bestrahlung von Nitrosobenzol in alkalischem Methanol,
c = 0,015-m, $\left[NaOCH_3\right]$ = 0,028, d = 1 cm, T = 20° C, λ = 366 nm (Filter WG 2 + UG 2),
1) Unbestrahlt, 2) - 8) nach 10; 20; 35; 55; 80; 110 und 140 min Bestrahlung..

länge 366 nm, so erhält man dieselben Ergebnisse. Die bestrahlten Lösungen ändern ihr UV-Spektrum beim Aufbewahren im Dunkeln im Verlaufe von 24 Stunden nicht merklich. Gegenüber Sauerstoff ist die Photoreaktion nicht sehr empfindlich. Normal zubereitete Proben (vgl. Experimenteller Teil) verhalten sich wie solche, die unter extremem Sauerstoffausschluß hergestellt wurden. Bei längerem Bestrahlen konzentrierterer Lösungen ($2 \cdot 10^{-2}$-m) kann man im sichtbaren Spektralbereich nur die Bildung von o-Hydroxyazobenzol eindeutig feststellen.
Bestrahlt man eine methanolische Lösung von Nitrosobenzol, der Salzsäure zugesetzt wurde (c_{HCl} = 0,1-n), so findet man dasselbe spektroskopische Verhalten wie in neutraler Lösung. Eine mit Natriummethylat versetzte methanolische Lösung gibt zwar ebenfalls eine einheitliche Photoreaktion (Abb. 18), doch unterscheiden sich die Spektren von denjenigen der neutralen oder sauren Lösung. Bei höheren Konzentrationen erscheint im sichtbaren Spektralbereich nach längerem Bestrahlen der Lösungen das charakteristische Spektrum des o-Hydroxyazobenzol-anions (Abb. 19).

8.2. Dunkelreaktion

In allen Fällen überlagert sich der Photoreaktion eine Dunkelreaktion. Diese verläuft in neutralen Lösungen außerordentlich langsam und wird erst nach 10 - 14 Tagen merklich. In sauren und alkalischen Lösungen ist die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion wesentlich größer und erreicht bei hohem Alkali- oder Säuregehalt die der Photoreaktion. Daraus ist zu schließen, daß die untersuchte Photoreaktion einer Reaktion 1. Art im Sinne Warburgs ist.
Aus den Wellenlängen und den Extinktionen der isosbestischen Punkte in den UV-Spektren (Abb. 17 und Abb. 18) kann man nachweisen, daß das zunächst entstehende Produkt weder Azoxybenzol noch o-Hydroxyazobenzol sein kann. Auch Anilin, Hydrazobenzol, Azobenzol, ß-Phenylhydroxylamin sowie dessen Kondensationsprodukte mit Formaldehyd, z.B.: Bis-Methylen-N,N'-phenylhydroxylamin und Glyoxal-bis-phenylnitron[33)-35)] scheiden als primäre Reduktionsprodukte aus.

8.3. Becquereleffekt und ESR-Spektren

Methanolische Lösungen von Nitrosobenzol zeigen den Becquereleffekt[36]. Die Potential-Zeit-Kurven weisen auf ein langlebiges radikalisches Zwischenprodukt hin. Dies wird durch ESR-Messungen bestätigt. Konzentriertere bestrahlte neutrale Lösungen von Nitrosobenzol in Methanol (0,05-m) geben ein ESR-Signal, das mit der Bestrahlungsdauer zunimmt und sich nach Abdunkeln innerhalb von 24 Stunden kaum ändert (Abb. 20).

Abb. 20. ESR-Spektrum einer neutralen Lösung von Nitrosobenzol in Methanol nach 1 Stde. Bestrahlung, c = 0,05-m, λ = 366 nm (Filter UG 12)

Man erhält das charakteristische ^{14}N-Triplett, das völlig unstrukturiert erscheint. Das ESR-Signal tritt nur nach Bestrahlung auf. Bei der reinen Dunkelreaktion wurde es nicht

beobachtet. Dasselbe Ergebnis erhält man bei angesäuerten Lösungen, doch ist das Signal - unter sonst gleichen Bedingungen - etwa um den Faktor 10 schwächer und klingt nach der Bestrahlung schneller ab.
Alkalische Lösungen weisen nach Belichtung ebenfalls ein ESR-Signal auf, das in Abb. 21 wiedergegeben ist.

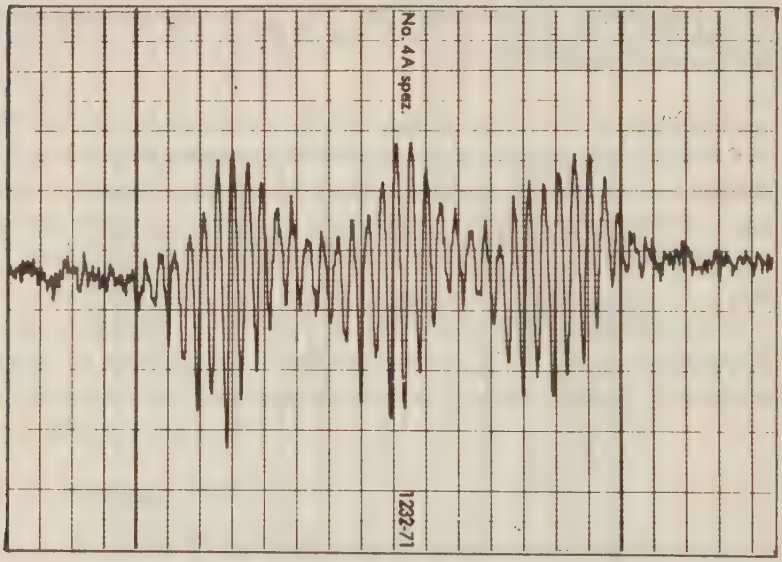


Abb. 21. ESR-Spektrum einer alkalischen Lösung von Nitrosobenzol in Methanol nach 2 Stdn. Bestrahlung, c = 0,1-m, $\left[NaOCH_3 \right]$ = 0,2 , λ = 366 nm (Filter UG 12)

Jede Bande des ^{14}N-Tripletts zeigt hier noch eine weitere Aufspaltung. Ein entsprechendes Spektrum kann man auch nach etwa einstündigem Aufbewahren im Dunkeln messen. Das ESR-Spektrum ist unabhängig davon, ob die Lösungen mit Natriummethylat oder Calciumhydroxid versetzt werden. Nach 24 Stunden erhält man von den bestrahlten alkalischen Lösungen kein ESR-Signal mehr. Wie bei den bestrahlten neutralen und sauren Lösungen ist es gleichgültig, ob während der Aufnahme des ESR-Spektrums die Lichtquelle abgeschaltet wird oder nicht.

8.4. Reaktionsmechanismus

Nach dem experimentellen Befund kann das erste nachweisbare Reduktionsprodukt des Nitrosobenzols in saurer, neutraler und alkalischer methanolischer Lösung ein Radikal sein. Es liegt nahe, als einfachstes Reaktionsschema in neutraler und saurer Lösung folgenden Ablauf anzunehmen:

$$C_6H_5\text{-}NO + h\nu \longrightarrow \underset{\text{(Singulett)}}{C_6H_5\text{-}NO'} \longrightarrow \underset{\text{(Triplett)}}{C_6H_5\text{-}NO''} \qquad (20)$$

$$C_6H_5\text{-}NO'' \longrightarrow C_6H_5\text{-}NO \qquad (21)$$

$$C_6H_5\text{-}NO'' + CH_3OH \longrightarrow C_6H_5\text{-}\dot{N}\text{-}OH + \dot{C}H_2OH \qquad (22)$$

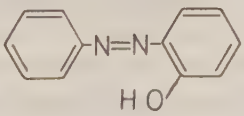
$$C_6H_5\text{-}NO + \dot{C}H_2OH \longrightarrow C_6H_5\text{-}\dot{N}\text{-}OH + CH_2O \qquad (23)$$

Der beim Absorptionsakt Gl. 20 entstehende angeregte Zustand dürfte ein Triplett-n,π^*-Zustand sein, in welchem das Nitrosobenzol das Methanol dehydrieren kann (Gl. 22). Dabei bilden sich ein $C_6H_5\text{-}\dot{N}\text{-}OH$ und ein $\dot{C}H_2OH$-Radikal. In Analogie zur Photoreduktion des Benzophenons[37] kann angenommen werden, daß das nach Gl. 22 entstehende Hydroxymethylradikal seinerseits ein weiteres Molekül Nitrosobenzol reduziert (Gl. 23). In der nachfolgenden Dunkelreaktion bildet sich im wesentlichen Azoxybenzol (Gl. 24).

$$2\ C_6H_5\text{-}\dot{N}\text{-}OH \longrightarrow C_6H_5\text{-}\underset{\underset{O}{|}}{N}\text{=}N\text{-}C_6H_5 + H_2O \qquad (24)$$

Von letzterem ist bekannt, daß es sich beim Bestrahlen zu o-Hydroxyazobenzol umlagert[38] (Gl. 25).

$$C_6H_5\text{-}\underset{\underset{O}{|}}{N}\text{=}N\text{-}C_6H_5 + h\nu \longrightarrow$$



(25)

Die Dunkelreaktion könnte nach dem gleichen Mechanismus (Gl. 22 bis Gl. 24) verlaufen, da in festem und gelösten Nitrosobenzol bei Raumtemperatur durch ESR-Spektroskopie Triplettzustände[39] nachgewiesen sind.

Das Auftreten von o-Hydroxyazobenzol beim Bestrahlen konzentrierter Lösungen von Nitrosobenzol kann man nur dann verstehen, wenn man intermediär die Bildung von Azoxybenzol annimmt. Die photochemische Umlagerung des Azoxybenzols zum o-Hydroxyazobenzol (Gl. 25) ist also auch in alkalischen Lösungen möglich und geht offenbar schneller vor sich als die Dimerisation des Radikals nach Gl. 24.
Für die erste alkalische Reduktion sind zwei Wege möglich: entweder die Folge Gl. 20 bis Gl. 23 mit anschließendem Protonenaustausch

$$C_6H_5\text{-}\dot{N}\text{-}OH + OH^- \longrightarrow C_6H_5\text{-}\dot{N}\text{-}O^- + H_2O \qquad (26)$$

$$C_6H_5\text{-}\dot{N}\text{-}OH + CH_3O^- \longrightarrow C_6H_5\text{-}\dot{N}\text{-}O^- + CH_3OH \qquad (27)$$

oder die Reaktionen

$$C_6H_5\text{-}NO'' + OH^- \longrightarrow C_6H_5\text{-}\dot{N}\text{-}O^- + \dot{O}H \qquad (28)$$

$$C_6H_5\text{-}NO'' + CH_3O^- \longrightarrow C_6H_5\text{-}\dot{N}\text{-}O^- + CH_3\dot{O} \quad , \qquad (29)$$

die auch im Dunkeln ablaufen können.
Die analytischen Resultate sowie die UV-Spektren ließen sich mit diesem Reaktionsmechanismus erklären. Auch die Konstanz des ESR-Signals in bestrahlten neutralen Lösungen wäre auf diese Weise verständlich, da das Monophenyl-N-Oxid bzw. dessen tautomere Oximform als relativ stabiles freies Radikal[40] beschrieben wird.
Die ESR-Untersuchungen weisen jedoch darauf hin, daß der Mechanismus - zumindest in konzentrierten alkalischen Lösungen - komplizierter sein muß. Da man als sicher annehmen kann, daß in alkalischer Lösung das jeweilige Metallkation (Na^+ oder Ca^{++}) an das radikalische Zwischenprodukt nicht gebunden ist - es beeinflußt das ESR-Spektrum nicht -, sind Zahl und Intensitätsverhältnis der Linien im ESR-Spektrum (Abb. 21) mit der Formulierung $C_6H_5\text{-}\dot{N}\text{-}O^-$ nicht in Einklang zu bringen.
Die Abb. 21 stimmt mit ESR-Spektren überein, die verschiedentlich bei der Oxydation von Diphenylamin[40)-42)] erhalten

und als $(C_6H_5)_2\dot{N}\rightarrow O$ -Spektren gedeutet wurden. Ebenso erstaunlich ist die Tatsache, daß dieses Spektrum bei der Reduktion von Nitrobenzol und Nitrosobenzol mit Lithiumaluminiumhydrid[43] beobachtet wurde. Auch dafür fehlt bisher eine ausreichende Erklärung. In diesem Zusammenhang ist noch bemerkenswert, daß Nitrosobenzol und substituiertes Nitrosobenzol - allerdings unter drastischen Bedingungen - zu Diphenylaminderivaten[44] reagieren kann.

9. Azoxybenzol als Modellsubstanz

Auch die Photoreaktionen der o,o'-Azoxybenzoesäure und des o,o'-Azoxybenzoesäuremethylesters wurden an einer Modellsubstanz, dem Azoxybenzol, untersucht. Vom Azoxybenzol existieren zwei Isomere, eine cis- und eine trans-Form. Beide sind präparativ darstellbar[45]. Die cis-Form ist bei Zimmertemperatur instabil und lagert sich leicht in einer Dunkelreaktion in die stabile trans-Form um. Die photochemische cis-trans-Isomerisation des Azoxybenzols wurde spektroskopisch erstmals von E. Müller[46-48] untersucht[49]. Neben der cis-trans-Isomerisation kennt man vom Azoxybenzol noch eine 2. Umlagerung: die Wanderung des Azoxy-Sauerstoffatoms an den Phenylkern. Bei der "klassischen" durch Säuren katalysierten Umlagerung entsteht ein Gemisch von o- und p-Hydroxyazobenzol, in dem je nach den Reaktionsbedingungen (Art der Säure, Temperatur etc.) das o- oder p-Isomere überwiegt[50]. Bei der photochemischen Umlagerung bildet sich aber ausschließlich o-Hydroxyazobenzol[38]. Der Sauerstoff wandert dabei aus der trans-Form des Azoxybenzols an den nicht benachbarten Phenylrest.

9.1. Spektroskopische Untersuchung der cis-trans-Isomerisation und der o-Hydroxyazoumlagerung

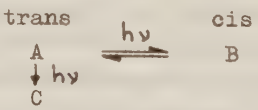
Die Lage des cis-trans-Gleichgewichtes bei der photochemischen Isomerisation sowie Grad und Geschwindigkeit der

Umlagerung in die o-Hydroxyazoverbindung sind stark vom Lösungsmittel abhängig[51]. Präparativ sind die Ausbeuten meist schlecht (unter 20 %).

In unpolaren oder wenig polaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan oder Diäthyläther kann man die beiden Reaktionen - cis-trans-Isomerisation und O-Umlagerung - spektroskopisch nicht trennen. Leicht gelingt das jedoch bei methanolischen Lösungen.

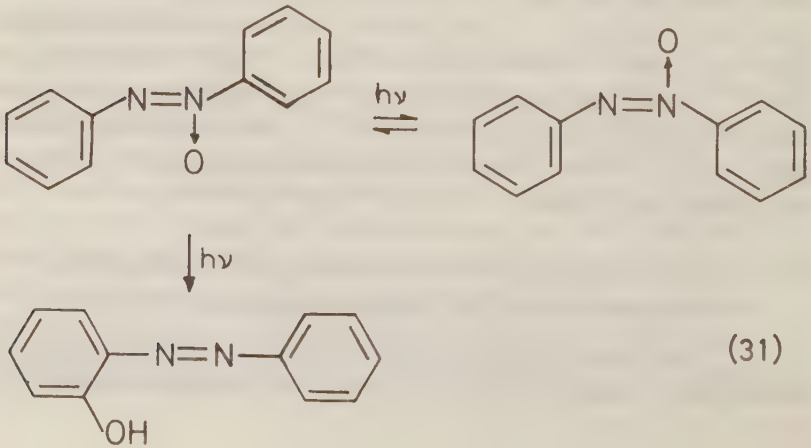
Abb. 22 zeigt die Änderung des UV-VIS-Spektrums bei kurzzeitiger Bestrahlung einer $6 \cdot 10^{-5}$-m Lösung von Azoxybenzol in Methanol mit $\lambda = 366$ nm. Innerhalb von ca. 50 sec. hat sich der stationäre Zustand, ein cis-trans-Gleichgewicht eingestellt. Bei der cis-trans-Isomerisation treten im Spektrum zwei scharfe isosbestische Punkte bei 360 nm und 253 nm auf. Bei fortgesetzter Bestrahlung erscheinen im Spektrum vier neue isosbestische Punkte bei 223,5 nm, 240,5 nm, 244 nm und 286 nm (Abb. 23). Sie gehören zur spektroskopisch später erscheinenden, langsameren Parallelreaktion, der Umlagerung des trans-Azoxybenzols in das o-Hydroxyazobenzol.

Das Reaktionsschema ist:



(30)

Beim Azoxybenzol erhält man also:



(31)

Abb. 24 und Abb. 25 zeigen die UV-VIS-Spektren, die man bei der Bestrahlung einer $6 \cdot 10^{-5}$-m methanolischen Lösung von Azoxybenzol mit λ = 313 nm erhält. Man kann wieder zwei verschiedene Reaktionen erkennen. Bei der ersten Reaktion liegen die isosbestischen Punkte wie in der Abb. 22 genau bei 360 nm und 253 nm. Bei der nachfolgenden Reaktion treten nun aber statt der vier scharfen isosbestischen Punkte der Abb. 23 nur zwei deutlich ausgebildete isosbestische Punkte bei 223,5 nm und 281 nm auf. Am Ende der Photoreaktion erhält man jedoch das gleiche Spektrum wie bei Bestrahlung mit λ = 366 nm.

Schon bei der Untersuchung alkalischer Nitrosobenzollösungen war gefordert worden, daß die photochemische Umlagerung des Azoxybenzols in das o-Hydroxyazobenzol auch in alkalischer Lösung möglich ist, im Gegensatz zur Dunkelreaktion, die durch Säuren katalysiert wird.

Die Spektren der Abb. 26 bestätigen diese Annahme. Mit Ausnahme des Spektrums der unbelichteten Lösung gehen alle Spektren durch drei isosbestische Punkte, die für den einheitlichen Verlauf der Photoreaktion sprechen. Wie in den neutralen Lösungen ist auch hier ein sich schnell einstellendes cis-trans-Gleichgewicht vorgelagert, aus dem erst die Umlagerung in das o-Hydroxyazobenzol stattfindet. Das entstehende o-Hydroxyazobenzol dissoziiert aber als Phenol in der alkalischen Lösung sofort zum Phenolat, so daß im Spektrum nur das o-Hydroxyazobenzol-anion erscheint.

Weder verdünnte noch konzentrierte methanolische Lösungen von Azoxybenzol ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-1}$-m) zeigen einen Becquereleffekt oder ein ESR-Signal während der Photoreaktion. Dies spricht für einen intramolekularen Verlauf der cis-trans-Isomerisation und der o-Hydroxyazobenzol-Umlagerung.

Wie weiter unten gezeigt wird, ist damit nachgewiesen, daß die spektroskopische Zuordnung der beiden Reaktionen: 1) cis-trans-Isomerisation und 2) Azoxy-o-Hydroxyazo-Umlagerung richtig ist.

o-Hydroxyazobenzol ist unter den Versuchsbedingungen photochemisch stabil. Selbst eine zweistündige Bestrahlung mit 366 nm oder 313 nm verändert das Spektrum nicht.

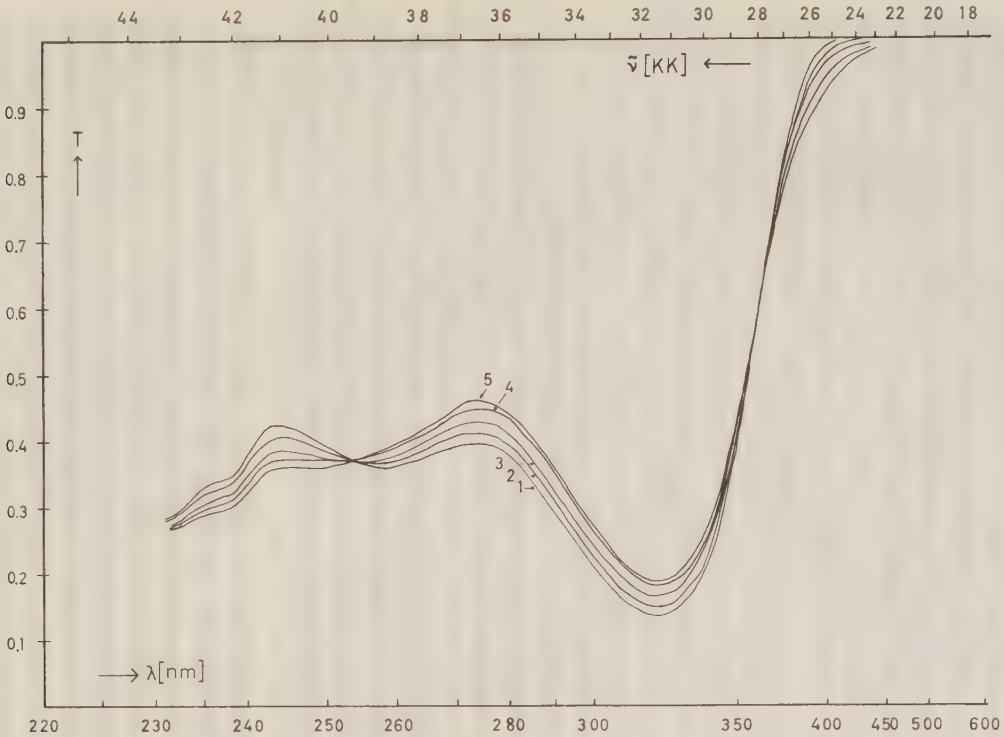


Abb. 22. Bestrahlung von Azoxybenzol in Methanol,
$c = 6 \cdot 10^{-5}$-m, d = 1 cm, t = 15° C, λ = 366 nm (Interferenzfilter UV-PIL),
1) Unbestrahlt, 2) - 5) nach 10; 25; 50 und 75 sec Bestrahlung.

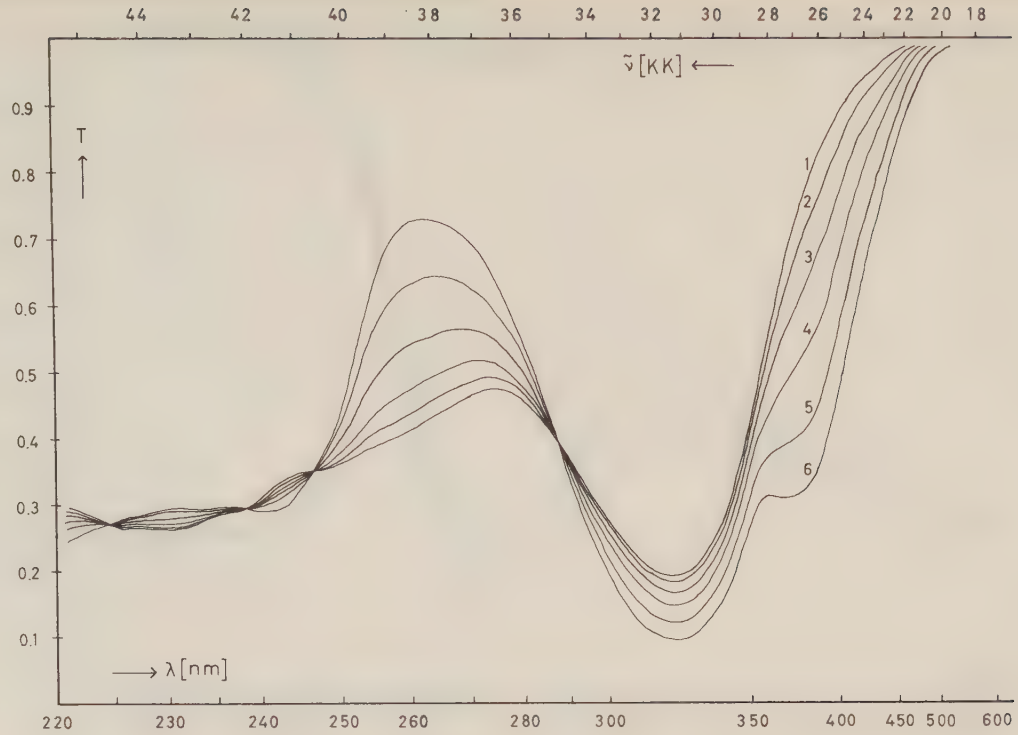


Abb. 23. Bestrahlung von Azoxybenzol in Methanol,
$c = 6 \cdot 10^{-5}$-m, d = 1 cm, t = 15° C, λ = 366 nm (Interferenzfilter UV-PIL),
1) - 6) nach 2,5; 4,5; 8; 15; 30 und 60 min Bestrahlung.

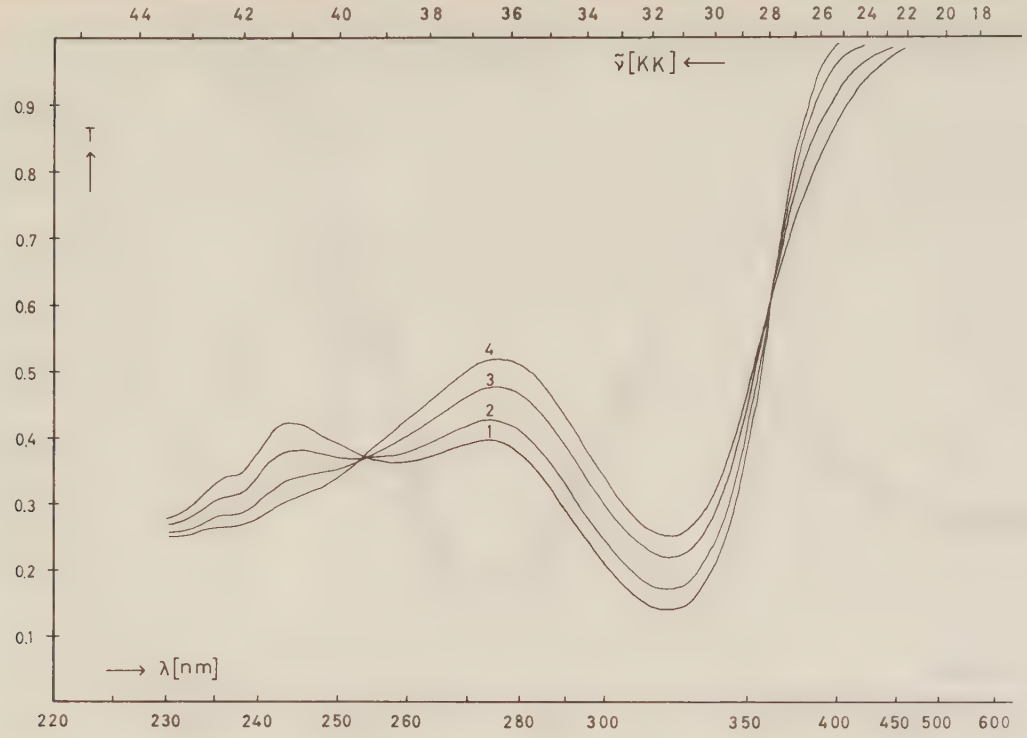


Abb. 24. Bestrahlung von Azoxybenzol in Methanol,
$c = 6 \cdot 10^{-5}$-m, d = 1 cm, t = 15° C, λ = 313 nm (Interferenzfilter UV-PIL),
1) Unbestrahlt, 2) - 4) nach 25; 75 und 180 sec Bestrahlung.

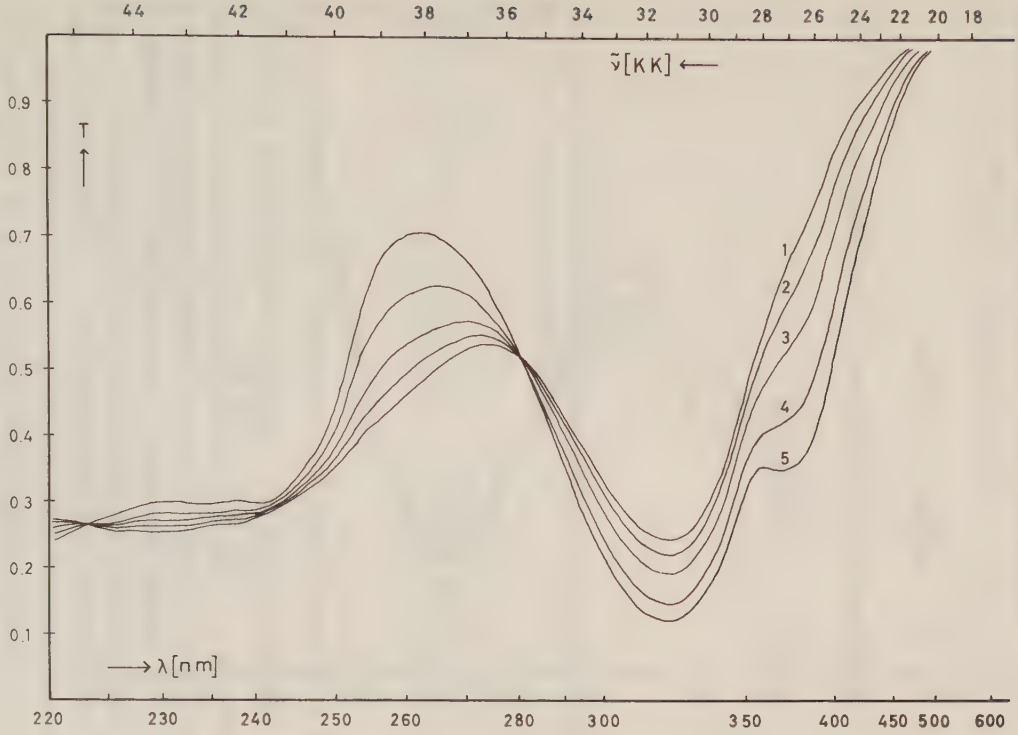


Abb. 25. Bestrahlung von Azoxybenzol in Methanol,
$c = 6 \cdot 10^{-5}$-m, d = 1 cm, t = 15° C, λ = 313 nm (Interferenzfilter UV-PIL),
1) - 5) nach 5,5; 9; 15; 30 und 60 min Bestrahlung.

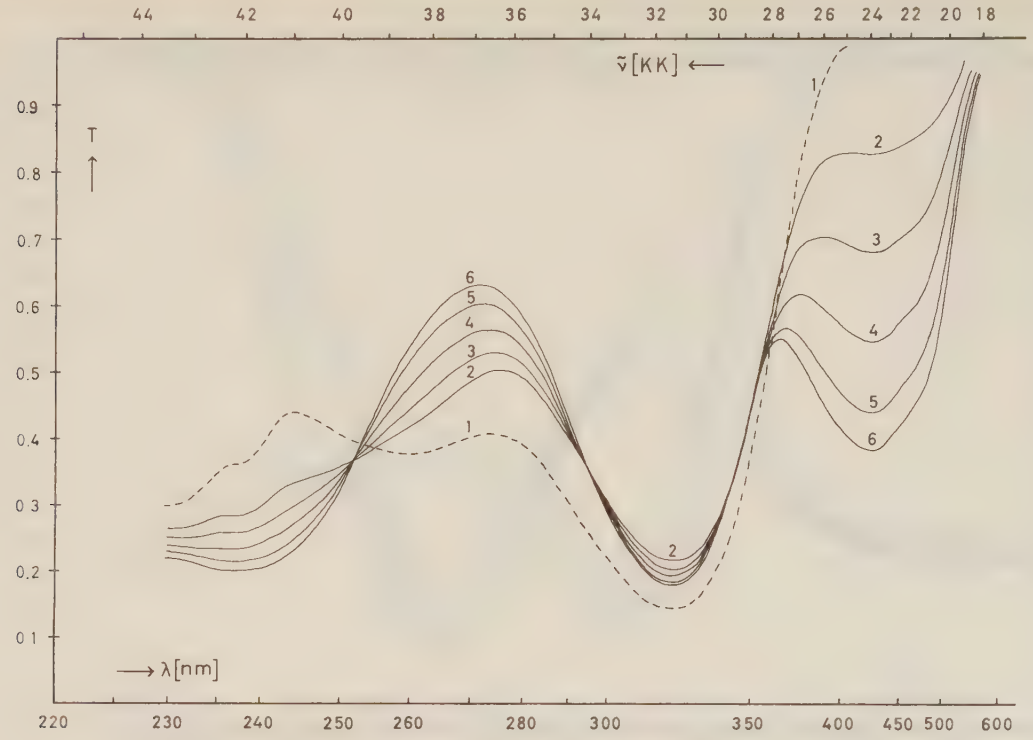


Abb. 26. Bestrahlung einer alkalischen Lösung von Azoxybenzol in Methanol, $c = 6 \cdot 10^{-5}$-m, $\left[NaOCH_3\right] = 0{,}01$, d = 1 cm, t = 15° C, λ = 366 nm (Filter WG 2 + UG 2), 1) Unbestrahlt, 2) - 6) nach 2; 5; 10; 20 und 45 min Bestrahlung.

9.2. Theoretische Betrachtung über die Lage von isosbestischen Punkten bei Parallelreaktionen

Die Beobachtung, daß die isosbestischen Punkte bei der ersten Reaktion von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes nicht, bei der zweiten Reaktion jedoch stark abhängig sind, kann man theoretisch begründen.
Betrachtet man eine Reaktion der Art

$$C \xleftarrow{h\nu} A \xrightleftharpoons{h\nu} B \qquad (32)$$

mit dem vereinfachten, summarischen Reaktionsschema

$$\begin{array}{lllll} 1) & A & + & h\nu & \longrightarrow B \\ 2) & B & + & h\nu & \longrightarrow A \\ 3) & A & + & h\nu & \longrightarrow C \\ 4) & B & & & \longrightarrow A \end{array} \qquad (33)$$

so gilt zunächst für das stationäre cis-trans-Gleichgewicht bei endlicher Absorption[25]:

$$\frac{\overline{d\,c_A}}{dt} = -\varphi_A^A\,\varepsilon_A\,c_A\,I_o\,\frac{1-T}{\log 1/T} + \varphi_A^B\,\varepsilon_B\,c_B\,I_o\,\frac{1-T}{\log 1/T} + k_4 c_B = 0 \qquad (34)$$

Darin bedeuten $\frac{\overline{dc_A}}{dt}$ die über das Reaktionsvolumen gemittelte zeitliche Konzentrationsänderung von A, φ_A^A und φ_A^B die partiellen Quantenausbeuten (Größen, die nur von den Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen abhängen, z.B. Singulett- oder Triplett-Desaktivierung, Singulett-Triplett-Übergängen etc.), ε der dekadische Extinktionskoeffizient, c die Konzentration in Mol/l, I_o die Intensität des einfallenden Lichtes (in Einstein/sec · cm^2), T die spektrale Durchlässigkeit definiert als $\frac{I}{I_o}$, k_4 die Geschwindigkeitskonstante der Dunkelreaktion.

Im stationären Zustand ist

$$\overline{\frac{dc_A}{dt}} = 0 \qquad (35)$$

Mit der Annahme $k_4 \longrightarrow 0$ (Vernachlässigung der Dunkelreaktion) erhält man dann aus Gl. 34

$$\varphi_A^A \; c_A \varepsilon_A = \varphi_A^B \; c_B \varepsilon_B \qquad (36)$$

$$\frac{c_B}{c_A} = \frac{\varphi_A^A}{\varphi_A^B} \cdot \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} = k \cdot \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} \qquad (37)$$

Die Lage des Gleichgewichtes, d. h. das Konzentrationsverhältnis im stationären Zustand $\left(\frac{c_B}{c_A}\right)_{stat}$, hängt nur von den (konstanten) partiellen Quantenausbeuten und den Extinktionskoeffizienten, nicht aber von I_o und den absoluten Konzentrationen ab. Sind die φ_A^A und φ_A^B unabhängig von der Wellenlänge λ_e des Erregerlichtes, so ist das Verhältnis $\left(\frac{c_B}{c_A}\right)_{stat}$ bei jeder Wellenlänge dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten umgekehrt proportional. Also ist

$$\left(\frac{c_B}{c_A}\right)_{stat} = f(\lambda) \qquad (38)$$

Die Lage der isosbestischen Punkte λ_{iso} im Spektrum der cis-trans-Isomerisation ist jedoch keine Funktion der Wellenlänge des Erregerlichtes, da im isosbestischen Punkt gilt

$$\varepsilon_A^{\lambda_{iso}} = \varepsilon_B^{\lambda_{iso}} \qquad (39)$$

Die Extinktion ist somit

$$E_{\lambda_{iso}} = (c_A \varepsilon_A^{\lambda_{iso}} + c_B \varepsilon_B^{\lambda_{iso}}) d \qquad (40)$$

$$E_{\lambda_{iso}} = (c_A + c_B) \varepsilon d \qquad (41)$$

für jedes Verhältnis $\frac{c_B}{c_A}$ konstant.

Verläuft die cis-trans-Isomerisation sehr rasch im Vergleich zu der photochemischen Parallelreaktion $A \xrightarrow{h\nu} C$, so wird die Gleichgewichtslage durch diese Reaktion nicht gestört, d. h. es ist

$$\frac{d\left(\frac{c_B}{c_A}\right)_{stat}}{dt} = 0 \qquad (42)$$

Spektroskopisch verhält sich dann das Isomerengemisch mit konstantem cis-trans-Verhältnis wie ein einheitlicher Stoff. Für die Folgereaktion gilt nun:

$$\frac{E}{d} = m = c_A \varepsilon_A + c_B \varepsilon_B + c_C \varepsilon_C \qquad (43)$$

$$c_B = k \cdot c_A \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} \qquad (44)$$

$$m = c_A \varepsilon_A + k \cdot c_A \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} \varepsilon_B + c_C \varepsilon_C \qquad (45)$$

$$m = c_A \varepsilon_A (1 + k) + c_C \varepsilon_C \qquad (46)$$

$$m = k' \cdot c_A \varepsilon_A + c_C \varepsilon_C \qquad (47)$$

Die beiden Konstanten k' und ε_A in Gl. 47 kann man zu einem "scheinbaren Extinktionskoeffizienten" ε'_A zusammenfassen. Aus Gl. 47 folgt dann

$$m = c_A \varepsilon'_A + c_C \varepsilon_C \qquad (48)$$

Bei der Parallelreaktion $A \xrightarrow{h\nu} C$ können also ebenfalls isosbestische Punkte auftreten. Die Bedingung dafür lautet:

$$\varepsilon'_A = \varepsilon_C \qquad (49)$$

Die Lage dieser isosbestischen Punkte ist jedoch von der Wellenlänge des Erregerlichtes abhängig, da das Konzentrationsverhältnis $\left(\frac{c_B}{c_A}\right)_{stat}$ und damit ε'_A eine Funktion von λ'_e ist. Für eine andere Wellenlänge λ''_e erhält man die analoge Bedingung

$$\varepsilon''_A = \varepsilon_C \quad \text{mit} \qquad (50)$$

$$\varepsilon'_A \neq \varepsilon''_A \qquad (51)$$

Die formale Definition der scheinbaren Extinktionskoeffizienten ist nur dann sinnvoll, wenn sie wie die echten Extinktionskoeffizienten (für eine bestimmte Wellenlänge) Konstanten sind. Diese Forderung sowie die Bedingung für die isosbestischen Punkte in der Parallelreaktion (Gl. 49 bzw. Gl. 50) sind umso besser erfüllt, je schneller die cis-trans-Isomerisation im Vergleich zur parallel laufenden Umlagerung vor sich geht. Nur

wenn der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten groß ist, gilt die grundlegende Bedingung Gl. 42 mit genügender Genauigkeit.

10. Experimenteller Teil

10.1. Bestrahlungsanlage

In Abb. 27 ist schematisch der Aufbau der Bestrahlungsanlage dargestellt. Die Lichtquelle ist ein Hochdruck-Quecksilberdampf-Strahler HPK 125 (Philips), dessen

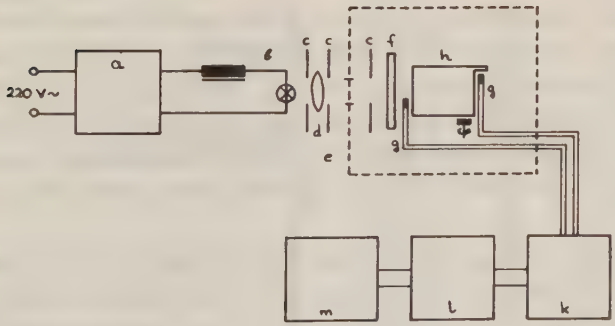


Abb. 27. Schema der Bestrahlungsanlage
a) Spannungsstabilisator, b) Lichtquelle HPK 125 mit Drossel, c) Blenden, d) Quarzlinse, e) Blechgehäuse, f) Filter, g) Siliciumphotoelemente, h) thermostatisierter Küvettenhalter mit Magnetrührer, k) Meßbereichschaltung für die Photoelemente, l) Meßverstärker, m) Schreiber

Emissionsspektrum und relative Energieverteilung die Abb. 28 zeigt[52].

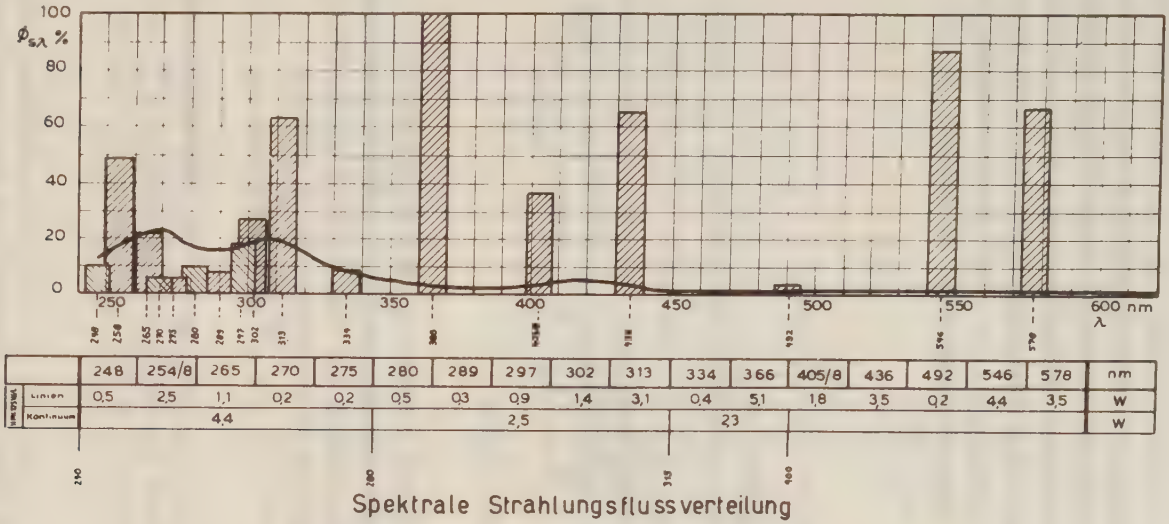


Abb. 28. Spektrale Strahlungsflußverteilung des Hochdruck-Quecksilberdampf-Strahlers HPK 125 (nach Datenblatt Nr. 620345, Deutsche Philips GmbH).

Wegen der starken Netzschwankungen (± 15 V) mußte ein Spannungskonstanthalter verwendet werden. Durch ein Oberwellenfilter wird die dritte und fünfte Oberwelle ausgesiebt. Der Konstanthalter liefert bei Netzabweichungen von ± 10 % eine auf ± 1 % stabilisierte, fast rein sinusförmige Wechselspannung von 220 V. Für die photochemischen Untersuchungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich wurden Quarzküvetten als Reaktionsgefäße verwendet. Der Küvettenhalter ist ein Aluminiumblock, der von einem zusammenhängendem Leitungssystem durchzogen ist. Mit einem Thermostaten kann seine Temperatur auf (15,0 ± 0,1)° C gehalten werden. Auf diese Weise können rechteckige Küvetten bis zur Gesamtlänge von 5 cm thermostatisiert werden. Die Lösungen wurden während der Bestrahlung magnetisch gerührt. Mit einer Quarzlinse wird die Lichtquelle auf die Küvettenmitte abgebildet.

Die verschiedenen Spektralbereiche und einzelnen Linien des Quecksilberbrenners wurden mit UV-durchlässigen Schwarzglasfiltern, Weißglasfiltern und mit Präzisionsinterferenzlinienfiltern sowie Kombinationen davon isoliert. Bei der Beschreibung der Versuche werden die Filtersysteme jeweils genannt. Die Abb. 29 zeigt die spektrale Durchlässigkeit einiger Filter.

Wie die Emissionsspektren zeigen, kann man aus dem Spektrum des Quecksilberbrenners HPK 125 mit der Kombination WG 2 - UG 2 (jeweils d = 2 mm) das Hg-Triplett bei 366 nm sehr gut isolieren. Der Anteil anderer Wellenlängen liegt von 200 nm bis 750 nm unter 0,1 %. Im Vergleich zum Präzisionsinterferenzlinienfilter erhält man bei gleicher Monochromasie aber die fünffache Lichtintensität.

Vor und hinter der Küvette befinden sich Siliciumphotoelemente (vorne BPY 11, hinten TP 61)[53], mit denen die Konstanz der Lichtquelle und die Änderung der Extinktion der bestrahlten Lösung geprüft werden konnte. Der optimale Anpassungswiderstand für die Photoelemente ist eine Funktion der Lichtintensität. Durch eine spezielle Schaltung konnte der geeignete Widerstand für beide Photozellen einzeln ermittelt und vorgegeben werden. Bei hohen Lichtintensitäten wurde der

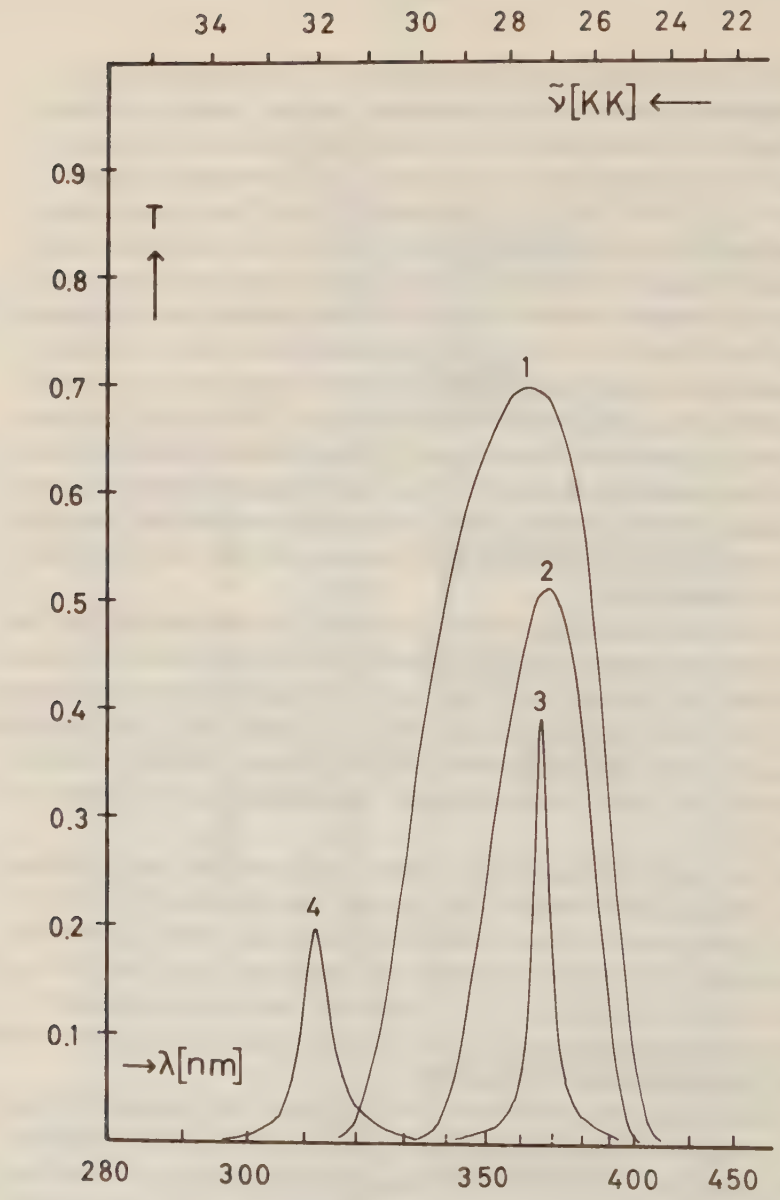


Abb. 29. Transmissionsspektren von UV-Filtern
1) Filter WG 3 + UG 12 (d = 2 mm), 2) Filter WG 2 + UG 2 (d = 2 mm), 3) Präzisionsinterferenzlinienfilter UV-PIL 366 nm, 4) Präzisionsinterferenzlinienfilter UV-PIL 313 nm (Schott u. Gen., Mainz)

"Kurzschlußstrom" direkt mit einem Mikroamperemeter gemessen, bei kleinen Intensitäten wurde das eingebaute Meßinstrument abgeschaltet und der Kurzschlußstrom durch den an einem Präzisionswiderstand (bis herab zu 10 Ohm) auftretenden Spannungsabfall mit einem Röhrenvoltmeter (Hewlett-Packard, Model 425 A) gemessen. In allen Fällen wurde das Meßergebnis graphisch registriert.
Der Küvettenhalter mit dem Motor für die magnetische Rührung, die Photoelemente sowie die Filteranordnung sind in einem lichtdichten Blechgehäuse untergebracht. Alle Anschlüsse, wie Thermostatenleitung, Stromversorgung für den Rührmotor und die Verbindungen der Photoelemente zum Meßverstärker, sind lichtdicht ausgeführt.
Die ganze Bestrahlungsanlage ist auf einer optischen Bank montiert und kann durch Justieren der Lichtquelle auf maximale Intensität des einfallenden Lichtes eingestellt werden.

10.2. Herstellen der Lösungen

Die Abb. 30 zeigt die Anordnung, mit der die Lösungen für die spektroskopischen Untersuchungen unter strengem Luftsauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß hergestellt wurden.
Das mit einer abgewogenen Menge der zu untersuchenden Substanz und mit einem Magnetstäbchen beschickte Gefäß (4) wird zusammen mit dem über ein Kniestück (5) verbundenen Tropftrichter (6) durch das Zwischenstück (2) an die Umlaufapparatur angeschlossen. Das System B (Abb. 30, B) wird dreimal evakuiert und mit Stickstoff gefüllt, zum Schluß jedoch nur so weit, daß ein geringer Unterdruck (ca. 10 mm Hg) verbleibt. Alle weiteren Arbeiten werden dann in einem abgedunkelten Raum unter Rotlicht ausgeführt, wenn auch nur schwache Vorbelichtungen vermieden werden müssen.
Aus dem Vorratsgefäß (1) wird jetzt die richtige Menge Lösungsmittel eingesaugt und Stickstoff bis zu einem Überdruck von ca. 5 mm Hg im System B eingeleitet. Nach dem Auflösen der Substanz (magnetische Rührung) wird das System B mitsamt dem Übergangsstück (2) von der Umlaufapparatur getrennt, eine

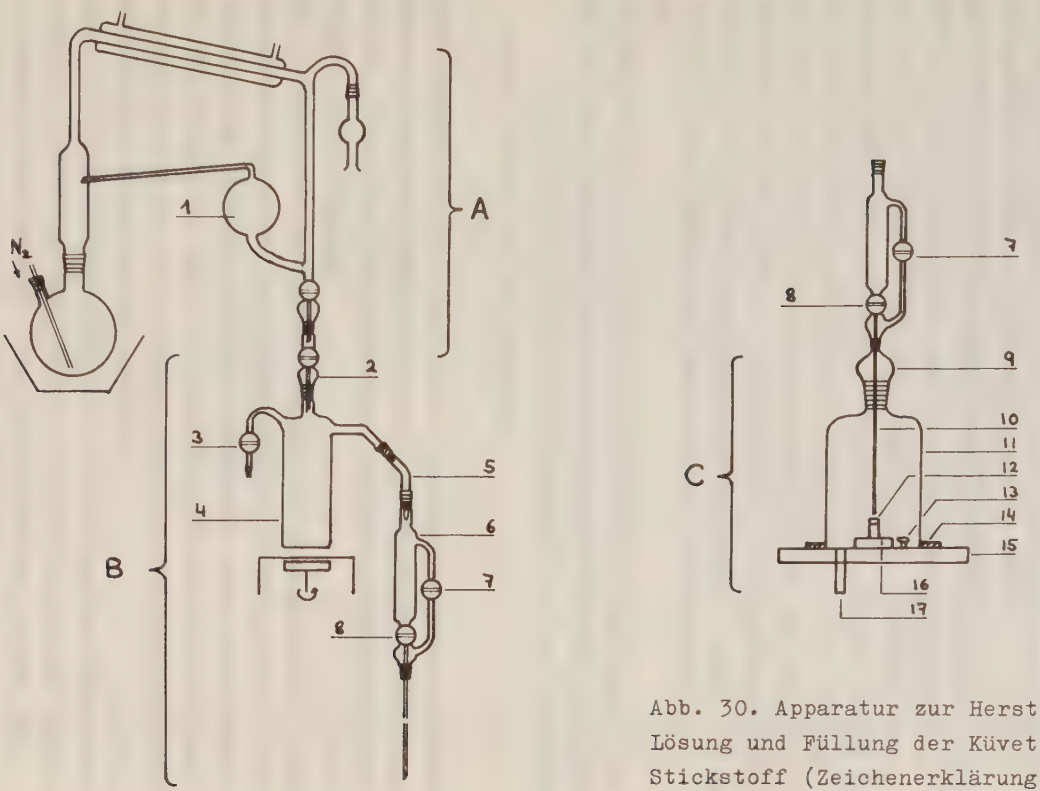


Abb. 30. Apparatur zur Herstellung der Lösung und Füllung der Küvette unter Stickstoff (Zeichenerklärung im Text)

ausreichende Menge Lösung in den Tropftrichter (6) übergeführt und mittels des Reduzierstückes (9) auf die Glasglocke (11) aufgesetzt. Das lange Rohr (10) des Tropftrichters endet 1 mm oberhalb der Küvette (12).
Das System C (Abb. 30, C) besteht aus einer ebenen, hochpolierten Messingplatte (15) mit einer Durchführung (17) für die Stickstoff- und Vakuumleitung. Auf der Messingplatte befindet sich eine Halterung (16) für die offene Küvette, in der ein 5 mm langer, 1 mm dicker in Glas eingeschmolzener Magnetstab (Oerstit 190, Deutsche Edelstahlwerke AG, Magnetfabrik Dortmund) liegt. Die Glasglocke schließt mit einem silikongefetteten Planschliff (14) vakuumdicht gegen den Messingteller ab. Die Glasglocke wird dreimal evakuiert und mit Stickstoff gefüllt, beim letzten Mal bis zu einem Überdruck von ca. 5 mm Hg.
Bei geöffneten Hähnen (7) und (3) - sämtliche Hähne sind mit ungefetteten Teflonküken versehen - wird unter strömendem Stickstoff die Lösung in die Küvette eingefüllt, dann die Hähne in der Reihenfolge (8), (3), (7) geschlossen, das System B mit dem Reduzierstück abgehoben und unter stark strömendem Stickstoff mit einer langen Pinzette der Stopfen (13) auf die Küvette gesetzt.
In allen anderen Fällen, in denen nicht so sehr auf strengen Sauerstoffausschluß geachtet werden mußte, wurden die Substanzen in Meßkolben eingewogen und ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen direkt mit dem stickstoff-gesättigten Methanol aus der Umlaufapparatur angesetzt. Die Küvetten wurden an der Luft mit diesen Lösungen gefüllt.
Die für die ESR-Untersuchungen verwendeten Röhrchen wurden folgendermaßen zubereitet und beschickt. Das an einem Ende zugeschmolzene Röhrchen wird ca. 2 cm vom anderen Ende entfernt zur Kapillare ausgezogen und rechtwinklig umgebogen (Abb. 31). Es wurde dann evakuiert, in der Bunsenflamme ausgeheizt und mit Stickstoff gefüllt. Diese Operation wurde dreimal wiederholt. Zuletzt wird das evakuierte Röhrchen bei (a) abgeschmolzen.
Man taucht dann das Röhrchen in die zu untersuchende, mit

Stickstoff gespülte Lösung und bricht durch leichtes Aufstoßen die Kapillare an der Knickstelle ab, worauf sich das

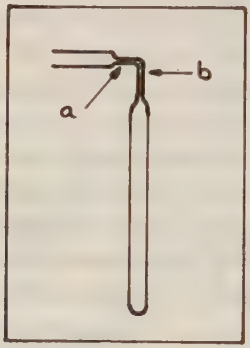


Abb. 31. ESR-Röhrchen

Röhrchen augenblicklich füllt. Dann schmilzt man es bei (b) wieder zu. So gelingt es auf einfache Weise, den Luftsauerstoff weitgehend auszuschließen.

10.3. Spektralphotometer

Die Spektren im UV und sichtbaren Bereich wurden fast ausschließlich mit dem automatisch registrierenden Spektralphotometer "Spectracord 4000 A" (Perkin-Elmer) aufgenommen. Mit diesem Gerät können Spektren von 200 nm bis 380 nm und von 350 nm bis 750 nm in Transmission und Extinktion sowie der Bereich von 207 bis 750 nm in Transmission gemessen werden. Mit einer speziell für das Spectracord konstruierten Küvettenhalterung konnten rechteckige Küvetten bis zu 5 cm Schichtdicke verwendet werden.
Zur Prüfung der Genauigkeit wurde das Kaliumchromat-Standardspektrum[54)] mit diesem Gerät und mit einem Zeiss-Spektralphotometer im UV vermessen. Bei wiederholten Messungen stimmten

die Werte der Extinktionsmaxima und -minima bei beiden Geräten innerhalb ± 1 % mit den Literaturwerten überein.

10.4. ESR-Spektrometer

Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. E. Müller, dem Direktor des Institutes für Organische Chemie der Universität Tübingen, sowie von Herrn Dr. Scheffler konnten auch ESR-Spektren aufgenommen werden. Bei dem Gerät handelt es sich um ein Varian-ESR-Spectrometer mit 19"-Magnet und 100 KHz Modulation. Die Proben wurden direkt im Resonator bestrahlt. Herrn Dr. Scheffler sei besonders für die Auswertung der ESR-Spektren gedankt.

10.5. Chemikalien

o-Nitrobenzaldehyd (Merck, p.a.) wurde für die präparativen Ansätze ohne weitere Reinigung verwendet. Für die spektroskopischen Versuche wurde er einmal aus Methanol/Wasser umkristallisiert.
o-Nitrosobenzoesäure und o-Nitrosobenzoesäuremethylester wurden durch Bestrahlen von o-Nitrobenzaldehyd in Benzol bzw. Methanol erhalten.
Phenylhydroxylamin[55], Bis-methylen-N,N'-phenylhydroxylamin, Glyoxal-bis-phenylnitron[33], Nitrosobenzol[56], Azoxybenzol[57], o-Hydroxyazobenzol[51], p-Hydroxyazobenzol[58] und o,o'-Azoxybenzoesäure[59] wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt. Den o,o'-Azoxybenzoesäuremethylester erhält man in quantitativer Reaktion beim Behandeln einer ätherischen Lösung von o,o'-Azoxybenzoesäure mit Diazomethan.
Natrium und Calcium (Merck, p.a.) wurden nicht gereinigt.
Methanol (Merck 6008) wurde über eine Glasfüllkörperkolonne (1 m lang, Ø = 3 cm) fraktioniert und vor jedem Versuch in der Umlaufapparatur[60] unter nachgereinigtem Stickstoff[61] mindestens 24 Stunden umgetrieben.

11. Zusammenfassung

Die Photoreaktionen des o-Nitrobenzaldehyds und seiner verschiedenen, von der Art und der Acidität des Lösungsmittels abhängigen Folgeprodukte wurden spektroskopisch untersucht.
In neutralem Methanol entsteht aus dem Halbacetal des o-Nitrobenzaldehyds in einer photochemischen Kettenreaktion das Vollacetal. Die UV-Spektren und der Becquereleffekt verweisen auf ein Radikal, das mit Hilfe der ESR-Spektroskopie als (2-Nitrophenyl)-methoxy-methyl-Radikal identifiziert wurde. In saurem Methanol findet man das gleiche Radikal, jedoch in wesentlich geringerer Konzentration, da hier die klassische protonenkatalysierte Vollacetalisierung überwiegt. In methylathaltigem Methanol fehlt das Signal vollständig.
Für die nachfolgende Umlagerung des o-Nitrobenzaldehyddimethylacetals in den o-Nitrosobenzoesäuremethylester konnte keine radikalische Zwischenstufe nachgewiesen werden. Dies spricht für eine intramolekular verlaufende Reaktion.
Bei der Bestrahlung neutraler oder alkalischer wäßriger Lösungen des o-Nitrobenzaldehyds entsteht ohne eine erkennbare Zwischenstufe das o-Nitrosobenzoesäureanion. In verdünnter Salzsäure hingegen bildet sich in einer sehr schnellen Photoreaktion aus einem stabilen Aldehyd-Wasser-Assoziat das echte Aldehyd-Hydrat, das dann in einem zweiten photochemischen Schritt in die undissoziierte o-Nitrosobenzoesäure umgelagert wird.
o-Nitrosobenzoesäuremethylester, o-Nitrosobenzoesäure und Nitrosobenzol verhalten sich bei Bestrahlung ihrer methanolischen Lösung ganz gleichartig. Die Nitrosogruppe wird dabei durch das Lösungsmittel reduziert. Die ESR-Spektren ergeben, daß hierbei ein sehr stabiles, langlebiges Radikal auftritt, das vermutlich die Struktur eines Mono-phenyl-N-Oxids oder dessen tautomerer Oximform besitzt. Es kann angenommen werden, daß bei verdünnten Lösungen, in denen die Reaktion einheitlich abläuft, dieses Radikal als einziges Produkt entsteht, aus dem sich unter Dimerisation und Abspaltung von

Wasser in einer langsamen Dunkelreaktion Azoxybenzol bildet. Bei konzentrierten Lösungen ist die Photoreaktion nicht mehr einheitlich. In der bestrahlten alkalischen Lösung von Nitrosobenzol kann man durch ein gut aufgelöstes ESR-Signal Diphenyl-N-oxid nachweisen.
Bei der Bestrahlung methanolischer Lösungen von o,o'-Azoxybenzoesäuremethylester, o,o'-Azoxybenzoesäure und Azoxybenzol erhält man völlig übereinstimmende Ergebnisse. Die Azoxyverbindung lagert sich über ein sich schnell einstellendes photochemisches cis-trans-Gleichgewicht in die entsprechende o-Hydroxy-azoverbindung um.
Die theoretischen Überlegungen über die unterschiedliche Wellenlängenabhängigkeit isosbestischer Punkte von der Wellenlänge des Erregerlichtes bei photochemischen Reaktionen dieser Art (B $\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}$ A $\xrightarrow{h\nu}$ C) wurden experimentell voll bestätigt.

12. Literaturverzeichnis

1) G. Ciamician u. P. Silber
Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2040 (1901)

2) G. Ciamician u. P. Silber
Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1992 (1902)

3) E. Bamberger u. F. Elger
Ann. 371, 319 (1909)

4) F. Weigert u. L. Kummerer
Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1207 (1913)

5) F. Weigert u. L. Brodmann
Z. physik. Chem. 120, 24 (1926)

6) F. Weigert u. F. Pruckner
Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband, 775 (1931)

7) P. A. Leighton u. F. A. Lucy
J. chem. Physics 2, 756 (1934)

8) L. Küchler u. F. Patat
Mh. Chem. 68, 275 (1936)

9) L. Küchler u. F. Patat
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 529 (1936)

10) J. N. Pitts Jr., J. K. S. Wan u. E. A. Schuck
J. Amer. Chem. Soc. 86, 3606 (1964)

11) J. Tanasescu
Bull. Soc. chim. France (4) 39, 1443 (1926)

12) J. Tanasescu
Bull. Soc. chim. France (4) 41, 1497 (1927)

13) J. Tanasescu
Bull. Soc. chim. France (4) 43, 1117 (1928)

14) R. Wegscheider
Mh. Chem. 62, 113 (1933)

15) K. G. Zimmer
Z. physik. Chem. B 23, 239 (1933)

16) K. L. Wolf u. W. Herold
Z. physik. Chem. B 5, 124 (1929)

17) E. Fischer u. G. Giebe
Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 3053 (1897)

18) E. Fischer u. G. Giebe
Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 545 (1898)

19) H. Meerwein, in: Methoden der organ. Chemie
(Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VI/3,
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1965, S. 327

20) H. E. Baumgarten, D. L. Pedersen u. M. W. Hunt
J. Amer. Chem. Soc. 80, 1980 (1958)

21) H. Mauser u. U. Sproesser
Angew. Chem. 75, 299 (1963)

22) H. Mauser u. U. Sproesser
Chem. Ber. 97, 2260 (1964)

23) H. Mauser u. U. Sproesser, unveröffentlicht

24) G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie u. Spektrometrie,
4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg
1962, S. 28

25) H. Mauser
Z. Naturforschg. 19a, 767 (1964)

26) H. Adkins u. A. E. Broderick
J. Amer. Chem. Soc. 50, 499 (1928)

27) F. E. Mc. Kenna, H. V. Tartar u. E. C. Lingafelter
J. Amer. Chem. Soc. 75, 604 (1953)

28) O. Bayer, in: Methoden der organ. Chemie
(Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VII/1,
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1954, S. 413 - 416

29) G. Wettermark, M. E. Langmuir u. D. G. Anderson
J. Amer. Chem. Soc. 87, 476 (1965)

30) E. Bamberger
Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1606 (1902)

31) H. L. Schläfer u. O. Kling
Angew. Chem. 68, 667 (1956)

32) O. Kling u. H. L. Schläfer
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 142 (1961)

33) E. Bamberger
Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 941 (1900)

34) H. Hellmann u. K. Teichmann
Angew. Chem. 67, 110 (1955)

35) H. Hellmann u. K. Teichmann
Chem. Ber. 89, 1134 (1956)

36) H. Mauser u. V. Bihl, unveröffentlicht

37) J. N. Pitts Jr., R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald u. R. B. Martin
J. Amer. Chem. Soc. 81, 1068 (1959)

38) G. M. Badger u. R. G. Buttery
J. chem. Soc. (London) 1954, 2243

39) O. Ristau, H. Rein u. F. Jung
Naturwissenschaften 51, 262 (1964)

40) J. C. Baird u. J. R. Thomas
J. chem. Physics 35, 1507 (1961)

41) J. R. Thomas
J. Amer. Chem. Soc. 82, 5955 (1960)

42) R. Hoskins
J. chem. Physics 25, 788 (1956)

43) H. Lemaire, A. Rassat u. J.-P. Ravet
Tetrahedron Letters (London) 47, 3507 (1964)

44) I. G. Farbind., D.R.P. 499824 (1928), 511526 (1929), 512722 (1929) und C. A. 27, 2963 (1933)

45) A. Reissert
Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1364 (1909)

46) E. Müller
Ann. 493, 166 (1932)

47) E. Müller
Ann. 495, 133 (1932)

48) K.-A. Gehrckens u. E. Müller
Ann. 500, 296 (1933)

49) K. v. Auwers
Ann. 499, 123 (1932)

50) Übersicht in: H. Krauch u. W. Kunz, Namenreaktionen der organischen Chemie, Dr. A. Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg 1961, S. 489

51) W. M. Cumming u. G. S. Ferrier
J. Chem. Soc. 127, 2374 (1925)

52) Nach Datenblatt Nr. 620345, Deutsche Philips GmbH

53) Siemens- u. Halske AG, Wernerwerk für Bauelemente Halbleiter-Datenbuch 1963, S. 448/9 und 460/1

54) G. W. Haupt
J. Opt. Soc. America 42, 444 (1952)

55) G. E. Utzinger
Ann. 556, 60 (1944)

56) L. Gattermann u. H. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 38 Aufl., Verlag Walter De Gruyter u. Co., Berlin 1958, S. 158

57) A. H. Blatt, Organic Syntheses, Col. Vol. 2, 5. Aufl. 1948, J. Wiley a. Sons, Inc., S. 57

58) G. Oddo u. E. Puxeddu
Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2752 (1905)

59) P. Griess
Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1609 (1874)

60) R. L. Schupp u. R. Mecke
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 54 (1948)

61) E. Müller u. H. Metzger, in: Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. I/2, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1959, S. 327

Lebenslauf

Am 2. 9. 1936 wurde ich, Helmut Heitzer, als Sohn des Jakob Heitzer und seiner Ehefrau Wilhelmine, geborene Unkrig, in Krefeld geboren.
Von Herbst 1941 besuchte ich die Volksschule in Krefeld, Till-Moyland, Kalkar und ab 1946 wieder in Krefeld.
Am Fichte-Gymnasium Krefeld legte ich Ostern 1956 das Abitur ab.
Im Sommersemester 1956 immatrikulierte ich mich an der Universität Tübingen zum Studium der Chemie. Mit einem Stipendium durch den "Studentenaustausch Berlin - Bundesrepublik" studierte ich im Sommersemester 1958 an der Freien Universität Berlin.
Im März 1959 bestand ich an der Universität Tübingen das Vorexamen und im Mai 1962 die mündliche Diplomhauptprüfung.
Im Sommer 1963 schloß ich am Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen meine Diplomarbeit ab, die ich unter der Leitung von Herrn Dozent Dr. H. Mauser ausführte.
Seither arbeitete ich an der vorliegenden Doktorarbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Brodersen, Broser, Crosby, Faissner, v. Freytag, Hellmann, Herchenbach, Jahr, Kimmig, Kortüm, Krüger, Lautsch, Mauser, Möllenstedt, Mühleisen, E. Müller, Opitz, Plieth, Riek, Rüdorff, Rundel, Schenk, Schüler, Schweizer, Sommer, Spangenberg, Stranski, Suhr, Tröger, Vetter und Wittig.